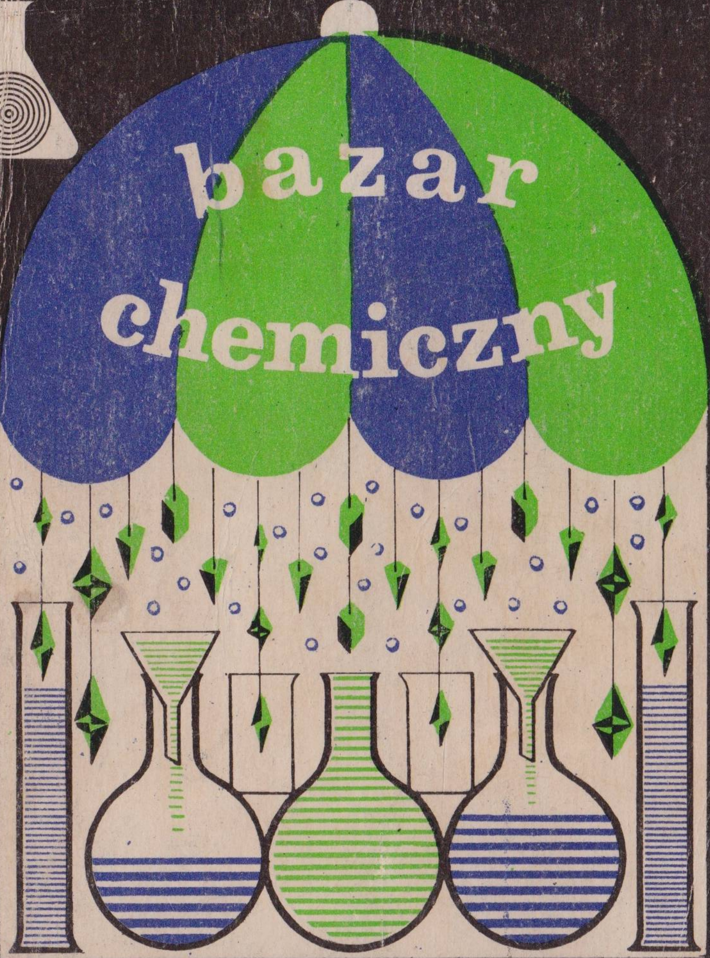
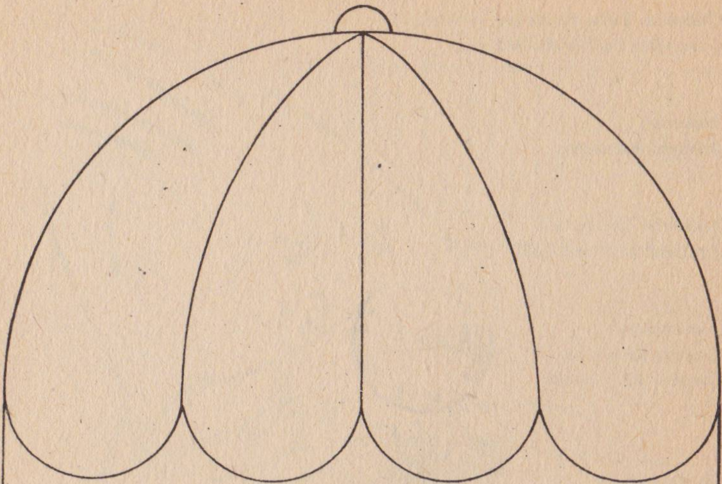
bazar chemiczny



STEFAN SĘKOWSKI



bazar chemiczny

STEFAN SĘKOWSKI

Okładka, karta tytułowa, ilustracje
Katarzyna Potkańska-Malik

Redaktor
Barbara Parcińska

Redaktor techniczny
Ryszard A. Stadnicki

Korektorzy
Danuta Boniecka
Teresa Malinowska

ISBN 83-02-00904-0

Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne Warszawa 1982
Wydanie I. Nakład 20 000+210 egz. Ark. druk. 8,5/32.
Ark. wyd. 10,62. Oddano do składania 25 IV 1980 r.
Podpisano do druku w maju 1982 r.
Druk ukończono w maju 1982 r. Zam. nr 6613 MOiW—„16"
Papier offset. kl. V, 70×100 cm, 70 g.
Skład fotograficzny „Monophoto 400/8"
WSiP Zakłady Graficzne w Bydgoszczy
Druk i oprawa
Zakłady Graficzne w Katowicach
ul. Armii Czerwonej 138 Zam. — 6158 82 – C 16



ZAMIAST WSTĘPU

No cóż, nie da się ukryć, że jest to już nasze 12 spotkanie. Tytuł nabytej właśnie przez Ciebie książeczki niewiele Ci mówi, więc nie jesteś pewien, czy sprawunek Ci się udał. Bo cóż można znaleźć na bazarze?

O, na pewno wiele różnorodnych rzeczy. Obok żywności na bazarach kupuje się koszyki, doniczki, kwiaty, zabawki, a ostatnio często i dawne książki czy inne „starocie". Na tej różnorodności polega urok bazarów.

Skoro więc nasz dzisiejszy tytuł brzmi „Bazar chemiczny", to masz prawo spodziewać się tu wiadomości z różnych dziedzin tej nauki, a skoro książeczka ukazała się w ramach serii „Chemii dla Ciebie", to możesz mieć pewność, że znajdują się tu opisy wielu doświadczeń.

Stojąc więc niejako w bramie tego bazaru, czyli czytając wstęp do książki, zadajesz konkretne pytanie:

— A co na tym chemicznym bazarze da się nabyć?

Odpowiadam: doświadczenia i wiadomości z różnych dziedzin chemii. Zresztą asortyment towarów na tym bazarze ustaliłeś Ty sam. Domyślasz się, jak to się stało? Tak, oczywiście, i tym razem książeczka powstała na podstawie listów, które Ty i Twoi koledzy pisywaliście do mnie. Z opracowanych odpowiedzi na Twoje pytania zebrałem materiał, który był tworzywem do napisania tej książki. I stąd nie jest ona poświęcona jednemu tematowi, lecz stanowi zbiór doświadczeń i praktycznych wskazówek z róznych dziedzin chemii.

I tak zaraz na początku, przy wejściu na bazar, natrafisz na cały rząd straganów, a na nich same doświadczenia z kryształami. Za nimi ciągną się budki z pierwiastkami. Nie ma ich wiele, bo oto już następują stoiska z różnymi rodzajami wody, z atramentami i słojami z tuszami. Wreszcie zobaczysz (i na pewno dokładnie obejrzysz) stragany zaopatrzone obficie we wszędobylskie białka, a także indykatory, które niczym kameleony zmieniają swe barwy w zależności od odczynu środowiska. Gdy zapędzisz się już wgłąb bazaru, napotkasz wtedy

metody suszenia ciał stałych i gazowych oraz wiele różnych sposobów barwienia szkła.

Skoro była już mowa o Twoich pytaniach i odpowiedziach na nie, to chciałbym się w tej chwili zatrzymać na moment nad Twoim listem, w którym pytałeś o przepisy dotyczące pracy w amatorskim laboratorium chemicznym. Pytanie to jest pytaniem zupełnie podstawowym — stale aktualnym i wcale się nie dziwię, że je zadałeś. Przyznaję jednocześnie, że udzielenie odpowiedzi nie jest wcale sprawą łatwą. Nie było przecież i nie ma jednego, jednoznacznego rozporządzenia czy też instrukcji dotyczącej amatorskiego laboratorium chemicznego. Stąd musisz sobie zapamiętać, że organizowanie i praca w małym domowym laboratorium chemicznym nie może w niczym naruszać wszelkich ogólnych przepisów porządkowych i przepisów bezpieczeństwa.

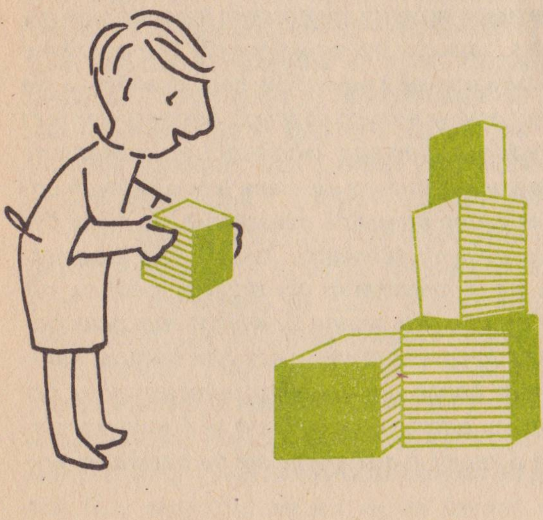
Co to oznacza w praktyce?

Oznacza to, że praca w takim amatorskim laboratorium nie może poprzez hałas i zapachy być uciążliwa dla domowników i sąsiadów. Dalej tak samo jak z powodów bezpieczeństwa nie wolno jest w domu prać w dużych ilościach benzyny, tak też i Tobie, szefowi jednoosobowego laboratorium, zabronione jest eksperymentowanie z dużymi ilościami łatwo palnych odczynników, tak jak żadne prywatne mieszkanie nie może być magazynem łatwo palnych substancji, tak i Twoje laboratorium, mieszczące się w mieszkaniu czy też jego pobliżu, nie może być beczką prochu. Nie wolno Ci więc w nim przechowywać i gromadzić litrowych butelek czy tym bardziej kanisterków, z acetonem, benzenem, rozpuszczalnikiem nitro, czy innymi łatwo palnymi odczynnikami. Dalej w Twoim minilaboratorium, które przecież nie znajduje się na bezludnej wy-

spie, nie wolno Ci, skoro nie posiadasz nawet prymitywnej instalacji wyciągowej, przeprowadzać na dużą skalę reakcji, w trakcie których wydzielają się tlenki azotu, siarkowodór, chlor i inne toksyczne gazy.

Nie wolno Ci być egoistą. Tu chodzi nie tylko o Twoje zdrowie, lecz i o zdrowie i spokój Twojego otoczenia, a więc rodziny, sąsiadów. Przecież to jest jasne, że Tobie by też przeszkadzało, gdyby Twój sąsiad za ścianą, czy w lokalu nad Tobą, urządził w domu pracownię, powiedzmy metaloplastyczną, i całymi dniami kuł pręty czy klepał blachę. Musisz pamiętać, że nieprzykre, a nawet ciekawskie dla Ciebie zapachy chemiczne, dla powonienia osób postronnych są uciążliwe i nieznośne. To już nie zapachy to zwyczajne smrody.

W końcu sprawa substancji żrących, jak wodorotlenki i toksycznych, jak rtęć, kadm czy antymon. — Nie mogą one królować i beztrosko panoszyć się w Twoim pomieszczeniu



laboratoryjnym, a zwłaszcza nie mogą bezkarnie przebywać w dużych ilościach i to do tego nie zamknięte, dostępne dla każdego.



— Te wszystkie zakazy praktycznie rzecz biorąc przekreślają moje próby eksperymentatorskie — wołasz przerażony.

Nie, mój drogi. Wszystkie te zakazy trzeba stosować ze zdrowym rozsądkiem. Możesz eksperymentować nawet z benzenem, rtęcią, chlorem, antymonem czy amoniakiem, ale muszą to być reakcje prowadzone na skalę mikro. W tego typu reakcjach posługujesz się nie litrami, lecz zaledwie paru kroplami, a co najwyżej — kilku centymetrami sześciennymi, czy ułamkami grama tych odczynników. Dalej wszelkie odczynniki muszą być przechowywane tak, aby nikt postronny nie miał do nich dostępu.

Reasumując Twoja praca w domowym laboratorium musi być tak zorganizowana i prowadzona, aby:

— nie stanowiła zagrożenia pożarowego,

— nie była uciążliwa dla otoczenia pod względem zapachów i hałasów,

— nie powodowała zniszczeń ubrania, mebli, sprzętu domowego i nie narażała na niebezpieczeństwo osób postronnych, przede wszystkim dzieci.

Jak zawsze, na zakończenie każdej książeczki z naszej serii, przypominam, że współczesny człowiek ma obowiązek szanować czas własny i cudzy.

Z drugiej jednak strony nigdy nie odmawiałem i nadal nie odmawiam pomocy i rady w rozwiązywaniu Twoich kłopotów czy problemów. Wierzę jednak, że nie będą to błahostki, bądź też pytania, na które znajdziesz odpowiedź w innej książce z tej serii lub w podręczniku szkolnym.

Tak więc z bardzo ważnymi kłopotami zwracaj się na adres:

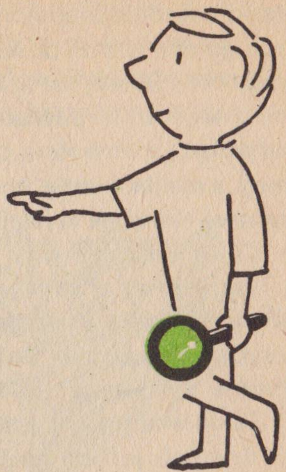
Redakcja Chemii
Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne
pl. Dąbrowskiego 8
00-950 Warszawa

lub

Młody Technik
Dział łączności z czytelnikami
ul. Spasowskiego 4
Warszawa

Niezależnie od tego będzie mi bardzo miło, gdy dostanę czasem od Ciebie list nie z pytaniami, nie z narzekaniami na brak odczynników i książek, bo na to Ci nic nie poradzę, ale z opisem przeprowadzonych doświadczeń, z opisem własnych pomysłów, udoskonaleń swego prywatnego laboratorium, słowem z opisem własnych radosnych momentów przeżytych w związku z Twoim hobby, którym jest chemia.





KRYSZTAŁY

Pierwsze wiadomości

Gdybym Cię spytał, czym w sposób widoczny i jednoznaczny różni się kromka chleba od grudki soli kuchennej, garstki śniegu, szczypty cukru czy kawałeczka cyny, na pewno chętnie wzruszyłbyś ramionami. Według Ciebie, logicznej odpowiedzi tu w ogóle być nie może, już samo pytanie wydaje się bezsensowne.

A gdybyś tak spróbował wziąć szkło powiększające, ot, wystarczy zwykłą lupę powiększającą 2- czy 4-krotnie, i przyjrzał się dokładnie przed chwilą wymienionym ciałom?

Nie masz pod ręką żadnego szkła powiększającego? To nie szkodzi. Na lekko zatłuszczony kawałeczek cienkiego szkła nałóż kroplę wody. Jeśli trzymając szkło poziomo popatrzysz teraz z góry przez kropelkę wody na grudkę soli kuchennej, czy

przełom kawałeczka cyny, to dostrzeżesz na pewno więcej szczegółów niż przy obserwacji gołym okiem. Twoja kropelka wody spełnia rolę maleńkiej soczewki powiększającej.

A więc szkło powiększające czy nawet kropelka wody pozwolą Ci z łatwością odkryć, że tak sól kuchenna, cukier, śnieg, cyna jak i wiele innych otaczających nas substancji ma budowę wyraźnie krystaliczną.

Co to oznacza?

Weźmy na pierwszy ogień sól kuchenną, NaCl. Sam z całą pewnością stwierdzisz, że składa się ona z maleńkich przezroczystych sześcianów. Gdy weźmiesz pod lupę którykolwiek z ałunów, zaobserwujesz, że zbudowane są z ośmiościanów.

Takie właśnie uporządkowane bryły nazywamy kryształami. Kryształy innych substancji mają postać brył o wiele bardziej skomplikowanych. Czasem, na przykład w przypadku tworzyw sztucznych, trudno nawet z pomocą dobrej lupy określić kształt brył. Jeżeli jednak w jakiejkolwiek substacji dostrzeżesz ostre krawędzie i płaskie powierzchnie, świadczy to niezbicie, że masz do czynienia z postacią krystaliczną.

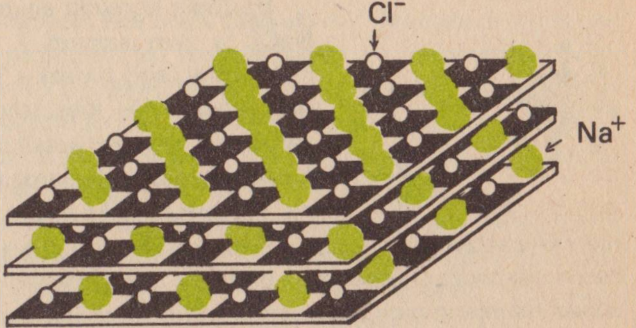
Jeżeli byłeś kiedyś na wycieczce w Wieliczce, to na pewno utkwiły Ci w pamięci groty, jak również ogromna kaplica. Ściany i sufity skrzą się tam milionami milionów iskierek odbitych od krawędzi kryształków chlorku sodu, NaCl. Kryształki chlorku sodu — jak już się przekonałeś — mają postać sześcianów.

— Ale jaka jest ich budowa wewnętrzna? — pytasz.

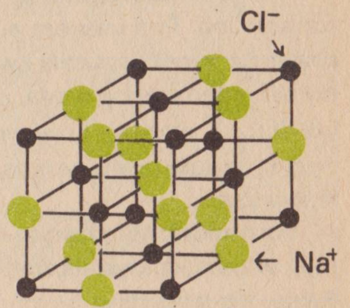
W związku NaCl masz do czynienia z jonami Na^+ i Cl^-, czyli jonami sodowymi i chlorkowymi.

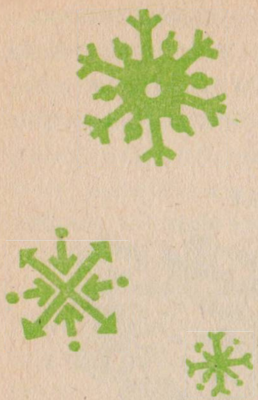
Postaramy się odtworzyć na nasze potrzeby strukturę czyli wewnętrzną budowę kryształu NaCl. Otóż możemy je sobie

przedstawić jako układ leżących jedna na drugiej szachownic. Na białych polach szachownicy rozmieścimy zielone kulki, które będą symbolizowały jony Na^+, a na polach czarnych — małe kulki, reprezentujące jony Cl^-. Popatrz, proszę na rysunek obok.



Taką każdą dwuwymiarową warstwę jonów nazywamy płaszczyzną sieciową kryształu. A teraz nad pierwszą szachownicą umieszczamy drugą. Tylko, proszę, zwróć uwagę na ich wzajemne położenie. Oto nad polem białym musi wypaść pole czarne i odwrotnie. Gdy ułożymy w ten sposób nad sobą trzy szachownice, otrzymamy uproszczony model sieci krystalicznej NaCl. Natomiast schemat komórki elementarnej, czyli najmniejszej cząstki kryształu, w tym przypadku kryształu NaCl, widzisz na rysunku obok.





— A więc wszystko się zgadza — oddychasz z ulgą. Komórka elementarna jest sześcianem, a przecież właśnie postać sześcianu mają kryształki NaCl.

Budowa komórki elementarnej NaCl, a tym samym i budowa kryształów tego związku, jest bardzo prosta. Ale kryształy innych związków czy pierwiastków mają już budowę o wiele bardziej złożoną. Wystarczy tylko żebyś dokładniej przypatrzył się kilkunastu płatkom śniegu. Każdy jest inny, każdy odznacza się specjalną budową. Jak stwierdzili uczeni, nawet na milion tych pięknych krystalicznych gwiazdek płatków śniegu nie ma dwu identycznych.

Kryształ oznacza tyle co lód

Słowo kryształ pochodzi od greckiego słowa *krystallos,* co oznacza lód. Tym mianem w starożytności określano przezroczyste jak woda kryształy kwarcu. Wierzono wtedy, że jest to tak silnie zamrożona woda, że powstał z niej aż nietopiący się już lód. Z czasem pojęciem kryształ zaczęto obejmować wszystkie substancje twarde, przezroczyste, o kształtach wielościanów.

— Wszystkie? Ale przecież nie wszystkie substancje występują w postaci krystalicznej?

Racja, nie wszystkie.

Nie dajesz za wygraną:

— A więc na podstawie czego zaliczamy jakieś ciało do substancji krystalicznych, czy też do niekrystalicznych?

Zamiast „niekrystalicznych" powinieneś był powiedzieć — **amorficznych.** Nie znasz tego słowa? Oznacza ono coś dokładnie przeciwnego krystaliczności — bezpostaciowość. Dam ci kilka pierwszych z brzegu przykładów substacji bezpostaciowych: smoła, kalafonia, żelatyna, bursztyn, szkło i...

— Jak to? Szkło. Szkło nie jest bezpostaciowe, bo przecież wyrabia się z niego kryształy? — protestujesz.

Oj, nie daj się zwieść nieprecyzyjności naszego potocznego języka. Słowo kryształ oznacza zarówno ciało stałe o uporządkowanej budowie wewnętrznej, jak i odpowiednio oszlifowane szkło o dużym współczynniku załamania światła.

Wracam do tematu.

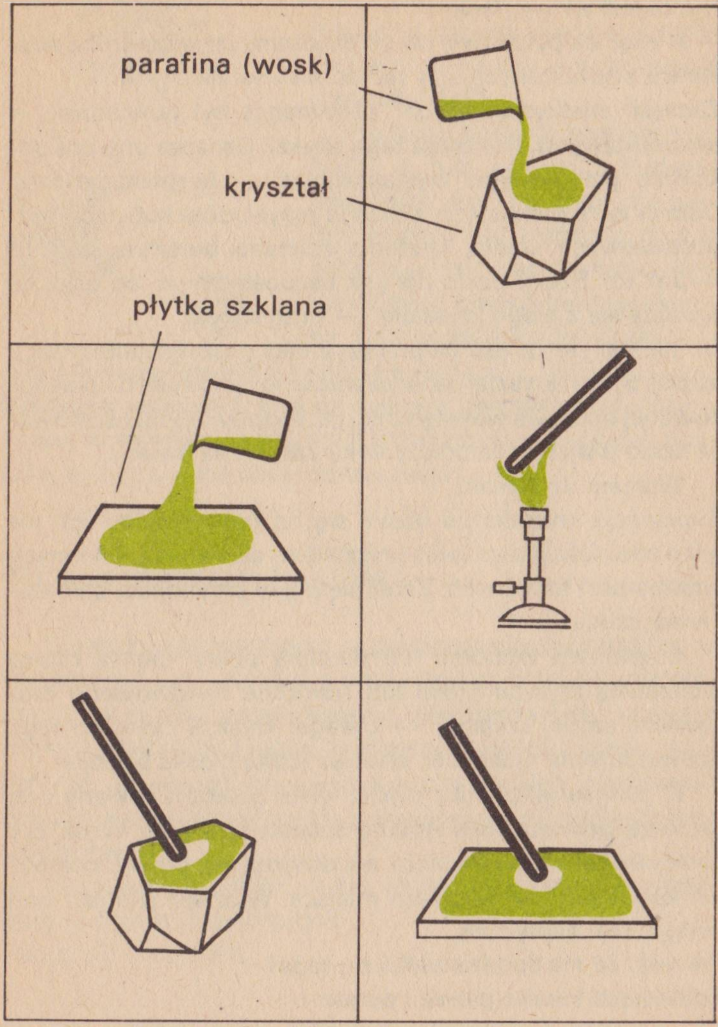
Substancje krystaliczne różnią się od bezpostaciowych nie tylko zdolnością tworzenia kryształów, ale i szeregiem innych właściwości fizycznych. Zaraz się o tym przekonasz sam doświadczalnie.

Stopionym woskiem lub parafiną pokryj cienką równą warstewką kryształ gipsu lub siarczanu miedziowego oraz kawałek szybki szklanej. — Uwaga: kryształ użyty do tego doświadczenia musi mieć chociaż jedną płaską ściankę.

W płomieniu palnika ogrzej lekko pałeczkę szklaną i jej czołową powierzchnią dotknij ścianki kryształu. Wosk czy parafina oczywiście się stopi, ale przyjrzyj się, proszę, dokładnie kształtowi wytopionego miejsca. Widzisz? Nie jest ono okrągłe, ale eliptyczne.

Prawda, że nie spodziewałeś się tego?

Potakująco kiwasz głową i pytasz:


parafina (wosk)
kryształ
płytka szklana

— Skąd powstał ten oryginalny kształt?

Stąd, że kryształ przewodzi ciepło w różnych kierunkach z różną szybkością.

A teraz dotknij pręcikiem płytkę szklaną. Powstaje plamka zupełnie okrągła. Amorficzne szkło przewodzi ciepło we wszystkich kierunkach z jednakową szybkością.

Występowanie różnych właściwości zależnie od zmiany kierunku nazywamy **anizotropią**, czyli różnokierunkowością. Proszę Cię, zapamiętaj sobie — jest to pierwsza z właściwości substancji krystalicznych i charakteryzuje wszystkie kryształy. Substancje bezpostaciowe, takie właśnie jak szkło, wyróżniają się **izotropowością**, czyli równokierunkowością — ich właściwości są takie same we wszystkich kierunkach.

Drugą podstawową cechą substacji krystalicznych jest ich jednorodność. Polega to na tym, że każda cząstka kryształu ma te same właściwości fizyczne i chemiczne co i cały kryształ.

Trzecią wreszcie charakterystyczną cechą substancji krystalicznych jest dążenie do tworzenia ścian płaskich. Innymi słowy, jeżeli w kryształach soli kamiennej albo ałunów odłamiemy wierzchołki naroży i takie zniekształcone kryształy znowu zanurzymy w roztworze, to po kilku dniach urosną one trochę, tak, że uszkodzenia znikną. Kryształy mogą więc nie tylko rosnąć, lecz nawet i „goić" rany.

— Skoro już Pan mówi o rośnięciu kryształów, to czy z jednej określonej substancji powstają zawsze tego samego kształtu kryształy? — pytasz.

Tak, zawsze takie same. Można tu użyć porównania do zamka i klucza. I tak, jak do zamka włożyć można i otworzyć go tylko kluczem ściśle określonej geometrii, tak i poszczegól-

ne substancje — a więc pierwiastki i związki — krystalizując tworzą zawsze tego samego kształtu kryształy.

— Ale dlaczego?

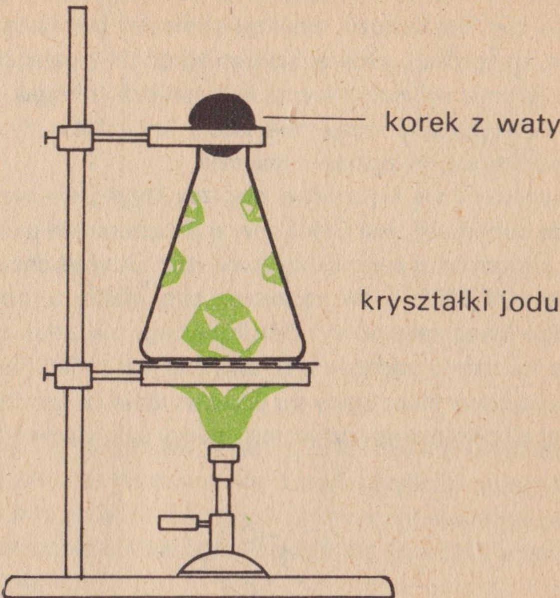
Pytanie zupełnie słuszne z tym, że odpowiedź na nie, jak na wiele pozornie prostych pytań, nie jest wcale łatwa.

Otóż kryształy rosnąc przybierają taki a nie inny kształt dlatego, że znajdujące się w roztworze lub powietrzu cząsteczki substancji są przez kryształy przyciągane w rozmaitych kierunkach z różną siłą. I tak, tam gdzie zgromadzi się większa ilość cząsteczek substacji, ściana kryształu rośnie szybciej, a tam, gdzie mniej — wzrost zachodzi wolniej. Natomiast sam szyfr, według którego tworzą się i wzrastają kryształy jest niejako zakodowany we właściwościach fizykochemicznych danej substancji. Co? Kwestionujesz wzrost kryształów z powietrza? No cóż, do tego, że kryształy rosną z roztworów, jesteś już przyzwyczajony, ale że z powietrza...

Najlepiej niech Cię o tym przekona doświadczenie.

Do małej kolbki lub dużej probówki wrzuć na dno mały kryształek jodu. Wylot zatkaj luźnym zwitkiem waty, i wtedy dno naczynia ogrzej lekko maleńkim płomieniem palnika gazowego czy lampki spirytusowej. Po chwili ogrzewania zauważysz iż na chłodnych ściankach naczynia zaczną się gromadzić maleńkie, lśniące, liliowe kryształki. Analiza chemiczna, a ściślej biorąc identyfikacja tych kryształków wykazałaby, że jest to czyściutki jod. Mamy więc nowe pytanie:
Skąd jednak kryształki jodu znalazły się na ściankach naczynia? I odpowiedź:
Poprzez sublimację. Ogrzewany w naczyniu jod nie topiąc się przechodzi w stan pary. Z kolei para jodu przy ochłodzeniu omija stan ciekły i staje się ciałem stałym krystalicznym.

SUBLIMACJA



Przechodzenie ciał ze stanu stałego w gazowy, a z gazowego w stały z pominięciem fazy ciekłej, powtarzam — z pominięciem fazy ciekłej — nazywamy sublimacją.

Zapamiętaj, proszę Cię, że kryształy mogą powstawać i rosnąć w wyniku

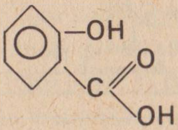
— parowania rozpuszczalnika z roztworów lub ich stygnięcia,

— stygnięcie roztopionej masy,

— stygnięcie par.

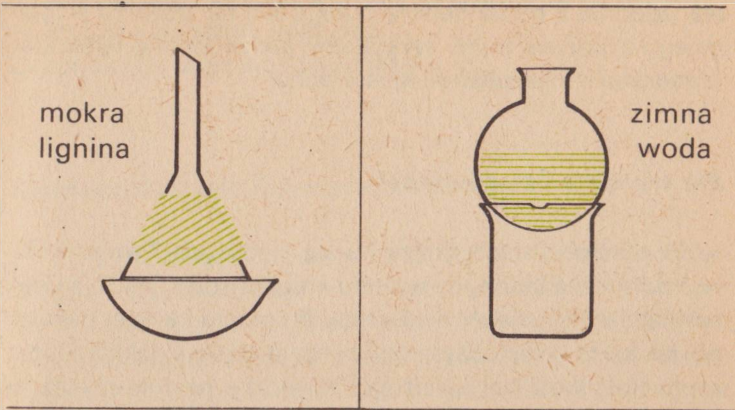
Przykładami krystalizacji roztopionej masy mogą być krzepnące metale, albo siarka. Gdybyś kiedyś zobaczył cynę w postaci cienkiej laseczki, czyli taką jaka jest używana do lutowania, to spróbuj, proszę, szybko zgiąć taką pałeczkę. Podczas zginania usłyszysz wyraźny metaliczny chrzęst. Źródłem tego dźwięku jest wzajemne tarcie kryształów cyny, które zachodzi podczas zginania laseczki.

Tworzenie się kryształów poprzez stygnięcie par, czyli w drodze sublimacji, jest Ci już znane. Podobnie do jodu zachowuje się kamfora, kwas salicylowy, rtęć. Gdybyś chciał wykonać jeszcze jedno doświadczenie z sublimacją, to polecam Ci do tego kwas salicylowy. Odrobinę tego związku otrzymasz łatwo, ostrożnie odparowując tzw. spirytus salicylowy. Spirytus salicylowy stosowany do przemywania i dezynfekcji skóry, jest alkoholowym roztworem kwasu salicylowego, o wzorze:



Po odparowaniu alkoholu pozostanie białawy osad. Osad ten, ogrzany do 120—130°C sublimuje, stąd na zimnych ściankach naczynia zauważysz tworzenie się igiełkowatych kryształków kwasu salicylowego.

Do otrzymania większej już ilości kryształów sublimację radzę Ci prowadzić w parowniczce nakrytej odwróconym do dołu czaszą lejkiem szklanym, lub w zlewce zamkniętej od góry dnem kulistej kolbki szklanej. Oba tego rodzaju proste zestawy do sublimacji widzisz na rysunku obok.



Zwróć, proszę, uwagę na to, że kolbka kulista zamykająca zlewkę jest napełniona wodą a lejek przykryty mokrą ligniną. W obu przypadkach chodzi o możliwie intensywne chłodzenie powierzchni, na których tworzą się kryształki sublimowanej substancji.

Ale dlaczego — pytasz — opuścił Pan pierwszy, najpospolitszy sposób powstawania i wzrostu kryształów z roztworów? O nie, to nie było wcale przeoczenie. Właśnie dlatego, że ta droga powstawania i wzrostu kryształów jest najpopularniejsza, postanowiłem poświęcić jej całą resztę tego rozdziału.

Ciekawy proces fizyczny, jakim jest krystalizacja, jest nie tylko efektowny i może być dla Ciebie źródłem pięknych okazów stanowiących ozdobę kolekcji każdego chemika amatora, ale przede wszystkim stanowi narzędzie umożliwiające wprawnemu eksperymentatorowi rozdzielenie różnych substancji i otrzymanie ich w stanie wysokiej czystości. Dlatego

też, zgodnie z naszą dewizą polegającą na łączeniu przyjemnego z pożytecznym, wykonamy już za chwilę wiele doświadczeń z kryształami i krystalizacją.

Zła tradycja „hodowlana"

W swoich listach żaliłeś mi się kiedyś, że Twoje próby wyhodowania ładnego kryształu chlorku sodu, NaCl, a więc soli kamiennej, spełzły na niczym. Po prostu zamiast pięknego, jak szkło przezroczystego kryształu takiego, jakich niezliczoną ilość widzi się zwiedzając Wieliczkę, na dnie czy też na ściankach zlewki tworzył Ci się biały, albo — o zgrozo — szary, nieprzezroczysty osad.

Cóż mogę Ci na to odpowiedzieć?

Ja sam nie wiem, dlaczego to właśnie chlorek sodu jest tym pierwszym, nieszczęśliwym i niefortunnym królikiem doświadczalnym. Za to wiem dobrze, dlaczego chlorek sodu do krystalizacji się zwyczajnie nie nadaje. Więcej, patrząc na otaczające nas związki, trudno jest nawet znaleźć substancję gorzej się od tego związku nadającą do hodowania kryształów. Toteż nic dziwnego, że po pierwszych niepowodzeniach z chlorkiem sodu, Ty i każdy początkujący eksperymentator nabiera niesłusznego przekonania, że krystalizacja jest procesem bardzo trudnym i nie dającym satysfakcji.

A gdybyś tak zamiast NaCl użył sodę, Na_2CO_3, siarczan sodu Na_2SO_4, siarczan miedziowy, $CuSO_4$, czy chociażby cukier? O, wtedy dość szybko otrzymałbyś piękne, dorodne kryształy. A nawet w przypadku cukru — kryształy bardzo smaczne.

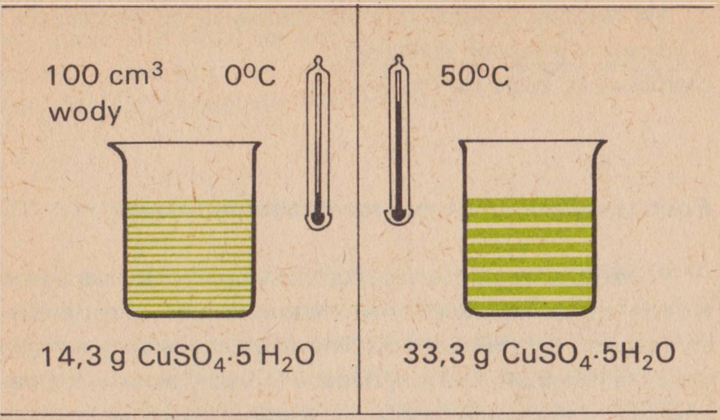
— Ale dlaczego chlorek sodu nie nadaje się do krystalizacji?
— chcesz koniecznie wiedzieć.
Cierpliwości, zaraz się i to wyjaśni.

Rozpuszczalność rozpuszczalności nierówna

Po rozpuszczeniu pierwiastka czy związku chemicznego w wodzie lub jakimkolwiek innym rozpuszczalniku, otrzymujemy roztwór. Rozpuszczalność większości substancji wzrasta wraz z temperaturą. Dla przykładu w 100 cm^3 wody w temperaturze 0°C rozpuścić można nie więcej niż 14,3 g siarczanu miedziowego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Natomiast gdy temperatura wody wzrośnie do 50°C, w tych samych 100 cm^3 rozpuścić już można 33,3 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. (Znajdź odpowiednią tabelkę na następnych stronach.)

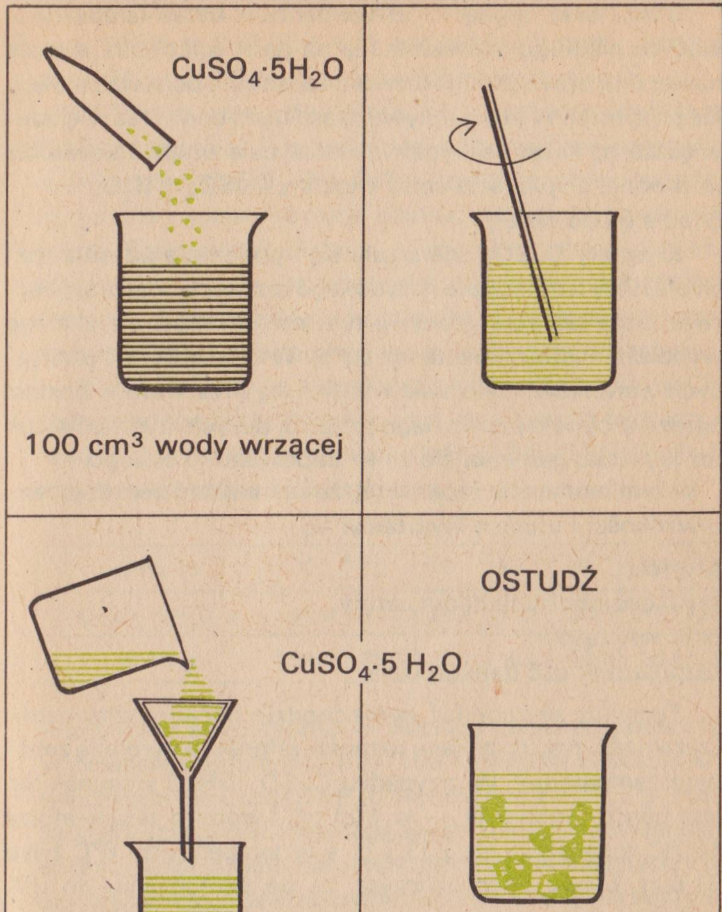
Chcesz wiedzieć:
— A co będzie, jeżeli do 100 cm^3 wody o temperaturze 50°C wsypię $CuSO_4$ więcej niż 33,3 g, np. 40 g?
Nic się nie stanie. Po prostu rozpuści się tylko 33,3 g, reszta pozostanie na dnie w stanie nierozpuszczonym.

Taki roztwór, w którym w danej temperaturze nie może się już więcej substancji rozpuścić, nazywamy **roztworem nasyconym.** Wyobraź sobie, że masz 100 cm^3 wody o temperaturze 50°C i sporządzasz nasycony roztwór $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Wiesz już, że rozpuści się go 33,3 g. A teraz zlewkę z nasyconym w temperaturze 50°C roztworem $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zaczynasz powoli ochładzać.
Co się będzie działo?



W miarę spadku temperatury rozpuszczalność $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ maleje, czyli roztwór staje się przesycony i będziesz zaraz świadkiem narodzin kryształów.
Sprawdź to doświadczalnie.

Do 100 cm^3 wody ogrzanej aż do wrzenia, wsyp ok. 80 g siarczanu miedziowego, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Nie masz siarczanu miedziowego? To nic nie szkodzi. Możesz go łatwo otrzymać przez działanie na drut czy blachę miedzianą kwasem siarkowym, H_2SO_4. Szczegółowy przepis na wykonanie $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ jest w książeczce „Pierwiastki w moim laboratorium". Mieszasz więc na gorąco całość tak, aby powstał roztwór nasycony i szybko go sączysz. Na sączku pozostaną resztki $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, krystalizujące już w tej temperaturze i oczywiście zanieczyszczenia. Za to w zlewce otrzymasz intensywnie niebieski, klarowny roztwór. Odstawiasz go, aby ostygł.



$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
100 cm^3 wody wrzącej
OSTUDŹ
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$

Jeżeli teraz stygnący roztwór będziesz uważnie obserwować, to niedługo zauważysz, że na dnie, ściankach, a może nawet i na powierzchni roztworu zaczną się pojawiać maleńkie grudeczki. W miarę upływu czasu będą one coraz większe i większe, aż wreszcie wypełnią niemal całe wnętrze zlewki. Są to drobne, zlepione ze sobą kryształy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
Skąd się one wzięły?

Kryształy $CuSO_4$ „narodziły się" podczas studzenia roztworu. Gdy temperatura nasyconego roztworu obniża się, roztwór staje się przesycony, a tym samym musi się z niego wydzielić nadmiar substancji stałej. W zależności od panujących warunków, ciało stałe wydzieli się z roztworu w postaci bardzo drobnokrystalicznego proszku, dużych kryształów, lub też kryształu jednego, ale za to odpowiednio dużego.

W tym momencie zapamiętaj, że czynnikami decydującymi o wielkości i urodzie kryształów są:

czystość,
szybkość obniżania temperatury,
brak wstrząsów,
rozpuszczalność danego ciała.

Tu muszę zaraz dodać, że nie chodzi o bezwzględną rozpuszczalność, tylko o zmianę rozpuszczalności wywołaną zmianami temperatury. W przypadku $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ stosunek ten jest bardzo korzystny — w 100 cm^3 wody o temperaturze 100°C rozpuszcza się 203,3 g, a w temperaturze 0°C tylko 31,6 g. Łatwo więc obliczysz, że po ochłodzeniu do 0°C roztworu nasyconego w temperaturze 100°C wytrąci się w postaci kryształów:

$$203{,}3\ g - 31{,}6\ g = 171{,}7\ g$$

I teraz, o tym, w jakiej wielkości kryształach wydzieli Ci się owe 171,7 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zadecyduje przede wszystkim czystość i sposób obniżania temperatury roztworu.

W Twoim przypadku temperatura roztworu spadała stosunkowo szybko. Postarałeś się o to, stąd też uzyskiwałeś małe kryształy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Tak, trzeba to sobie powiedzieć, otrzymane kryształy są małe, nieurodziwe, ale za to na pewno czyste. Stało się tak dlatego, że nierozpuszczalne zanieczyszczenia pozostały już wcześniej na sączku, zaś zanieczyszczenia rozpuszczalne zgromadziły się obecnie w resztce roztworu, którą powinniśmy teraz koniecznie odsączyć.

Aby powrócić do zagadnienia nieprzydatności NaCl do celów hodowania kryształów, porównaj, proszę, rozpuszczalność w różnych temperaturach $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i NaCl. Podaję rozpuszczalność w 100 cm^3 wody.

temp, °C	0	10	20	30	50	80	100
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, g	31,6	40,2	54,8	81,2	120,3	177,2	203,3
NaCl, g	35,5	35,7	35,9	36,3	36,9	38,2	39,6

Komentarze są zbyteczne. — Różnica rozpuszczalności NaCl w przedziale temperatur 0 — 100°C wynosi zaledwie 4,1 g, tymczasem dla $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ wynosi ona aż 171,7 g. Ponadto krystalizacja NaCl wymaga specyficznych katalizatorów. I w ten sposób źródło niepowodzeń Twoich własnych i kilku pokoleń chemików eksperymentatorów mamy już odkryte. — Za niepowodzenia i rozczarowania winę ponosi minimalna różnica rozpuszczalności NaCl w interesującym nas przedziale temperatur oraz konieczna obecność katalizatorów. Oczywiś-

cie i z roztworu NaCl da się otrzymać ładne kryształy, ale trzeba na to dużo cierpliwości i długich, długich dni, a właściwie tygodni oczekiwania.

Tymczasem z roztworu $CuSO_4$ już po paru dniach możesz wyhodować duży kryształ.

Dwie hodowle

Podam Ci teraz przepis jak wyhodować ładny kryształ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w przeciągu 6—8 dni i jak otrzymać duże kryształy siarczanu sodu, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ w przeciągu co najwyżej jednej godziny.

Zaczynamy od hodowli przyspieszonej.

Do zlewki wsypujesz 100 g siarczanu sodowego, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, wlewasz 100 cm^3 wody, całość ogrzewasz do temperatury 50—55°C i na gorąco sączysz do kolbki destylacyjnej lub kolbki stożkowej (erlenmajerki). Naczynie, do którego przesączasz roztwór $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ musi być zupełnie czyste i o wąskim wylocie. Po przesączeniu wylot naczynia zamknij korkiem ze zwiniętej waty, i naczynie ogrzej do wrzenia roztworu.

Teraz z naczyniem musisz się już obchodzić bardzo ostrożnie, jak z przysłowiowym jajkiem. Stawiasz je, stale zamknięte watą, w odosobnionym miejscu, aby było chronione przed wstrząsami, a zarazem, aby ostygło do temperatury ok. 15—18°C. Wyjmujesz ostrożnie korek z waty i do roztworu wrzucasz jeden maleńki kryształek $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

To, co teraz nastąpi, możesz nazwać przyspieszonym filmem o rozwoju kryształów. Tak, jak na specjalnie wykonanym

filmie możemy w przeciągu kilku minut prześledzić poszczególne fazy, np. kiełkowania i wzrost rośliny, tak i Ty teraz jesteś świadkiem bardzo przyspieszonego wzrostu kryształów. To, co zwykle trwa całe godziny i dnie, teraz rozgrywa się na Twoich oczach niemal w ciągu sekund.

Do wrzuconego kryształka przyrastają krystaliczne igły. W oczach stają się coraz grubsze, rozdzielają się, rozrastają się, aż po chwili cała dotychczasowa ciekła zawartość naczynia zamieni się w jedną potężną bryłę krystaliczną. Dotknij teraz ręką ścianek naczynia. Są wyraźnie ciepłe. A przecież poprzednio temperatura naczynia z roztworem wynosiła ok. 15—20°C. Natomiast termometr umieszczony w naczyniu bezpośrednio po krystalizacji wskazałby ok. 30°C. Dlaczego tak się dzieje, pomówimy później.

Pomimo bezsprzecznej widowiskowości takiej przyspieszonej krystalizacji, sam owoc procesu, kryształy $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ nie prezentują się specjalnie okazale. Stłoczone w zlewce kryształy tworzą zwartą masę ciała stałego, w którym, poprzez ścianki naczynia, możemy dopatrzeć się cech krystalicznych. Bez porównania natomiast efektowniej wygląda spory, dobrze wykształcony pojedynczy kryształ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Taki okaz otrzymasz, ale za 6—8 dni.

Rozpocznij od sporządzenia roztworu:

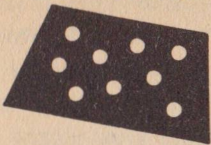
60 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,

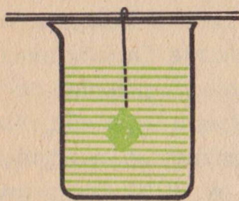
100 cm^3 wody.

Całość ogrzewaj do 30—35°C i mieszaj, aby wszystkie kryształy uległy rozpuszczeniu.

Zlewkę z czystym, klarownym roztworem $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ przykryj papierem i pozostaw w spokoju, aby roztwór ostygł do temperatury pokojowej. W tym czasie wybierz jeden mały,

nakryj płytką





$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

ale dobrze wykształcony kryształek siarczanu miedziowego i umocuj go na nitce. Gdy roztwór osiągnie już temperaturę otoczenia, unieś papier i zlustruj dokładnie wnętrze zlewki, czy przypadkiem nie pojawił się już jakiś inny nieproszony kryształek, a gdy stwierdzisz, że wszystko jest w porządku, na bagietce położonej na ściankach zlewki, zawieś kryształ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ na nitce w taki sposób, aby znalazł się on w środku roztworu, podobnie jak to widzisz na rysunku.

A co zrobić, jeśli wcześniej stwierdzisz, że w zlewce znajduje się już większa lub mniejsza ilość kryształków-intruzów? Wtedy klarowny roztwór musisz koniecznie przelać do innej, czystej i suchej zlewki po to, aby pozbyć się konkurentów.

Jeżeli do roztworu takiego zawiesisz kryształek na nitce, to w miarę stopniowego odparowywania wody kryształ będzie rósł. Niech no jednak na dnie pojawi się konkurencja, wówczas przyrost masy wynikający z ubytku wody rozdzieli się na wszystkich zainteresowanych, lecz szczególnie uprzywilejowani, ze względu na grawitację, będą ci na dole. Skoro więc chcesz wyhodować jeden ale duży kryształ, musisz cały czas pilnować, aby w zlewce nie miał on żadnych „pomocników".

Zlewkę z zawieszonym na nitce kryształem nakryj arkuszem podziurkowanego papieru i postaw w spokojnym miejscu w temperaturze pokojowej na 6—8 dni. Po tym czasie powinieneś wyjąć z naczynia kryształ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ wielkości dużego orzecha włoskiego.

Krystalizacja i ciepło

Powróćmy teraz do doświadczenia z krystalizacją z wodnego roztworu $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Gdy do ostudzonego do temperatury pokojowej roztworu tej soli wrzuciłeś maleńki kryształek-zarodek, wtedy to rozpoczęła się ta błyskawiczna krystalizacja. Co ciekawsze, naczynie z roztworem, które przed chwilą miało temperaturę pokojową, w momencie rozpoczęcia się krystalizacji wyraźnie się rozgrzało. Umieszczony w naczyniu termometr wskaże Ci temperaturę ok. 30°C pomimo, że poprzednio wynosiła ona ok. 20°C.

Zanim omówimy to zjawisko, wykonaj podobne doświadczenie z jeszcze innym związkiem, a mianowicie z tiosiarczanem sodowym, $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$.

W tym miejscu przypomnę Ci, że tiosiarczan sodowy jest podstawowym składnikiem utrwalaczy fotograficznych, a więc możesz go kupić w sklepach z artykułami fotograficznymi. Ostrzegam jednak, że do naszych celów nadaje się jedynie związek krystaliczny. Jeżeli więc nabędziesz tiosiarczan sodowy w postaci białego proszku, musisz go na gorąco rozpuścić w wodzie, przesączyć i odstawić do krystalizacji.

Następnego dnia w naczyniu zbiorą się duże, ładne, bezbarwne kryształy.

— Co się tu właściwie zmieniło? — pytasz.

Uwodnienie kryształów, mój drogi. Biały proszkowaty tiosiarczan sodowy jest związkiem bezwodnym, a jego wzór ma postać $Na_2S_2O_3$. Natomiast po przekrystalizowaniu otrzymasz bezbarwne, uwodnione, przejrzyste kryształy $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$. Właśnie tylko takie kryształy uwodnione nadają się do opisywanego doświadczenia.

60—80 g krystalicznego $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ wsyp do czystej zlewki. I, bez dodawania wody, zlewkę razem z jej zawartością lekko ogrzewaj. Gdy temperatura wyniesie już ok. 48°C, kryształy tiosiarczanu sodowego zaczną się topić. Powstałą ciecz musisz jeszcze chwilę ogrzewać tak, aby jej temperatura wzrosła do 65—70°C, po czym swoją bezbarwną ciecz przesącz przez sączek z bibuły do suchej i zupełnie czystej probówki.

W tym miejscu uprzedzam Ciebie i wszystkich nieporządziuchów, że użycie naczyń nie dość starannie umytych zepsuje wynik doświadczenia.

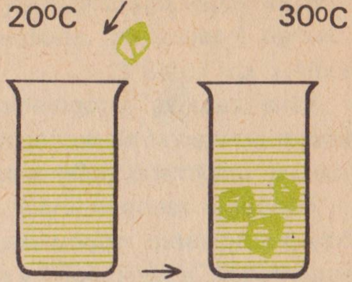
Po przesączeniu ciecz zapewne na tyle ostygnie, że zacznie krystalizować w probówce. Teraz wylot probówki zatkaj watą i ogrzewaj ją w naczyniu z gorącą wodą tak długo, aż znikną ślady ostatnich kryształków. Odstaw probówkę w miejsce, gdzie nie grożą jej wstrząsy, aby mogła spokojnie ostygnąć do temperatury otoczenia. Wtedy wyjmij korek z waty i do probówki wrzuć 1 maleńki kryształek $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$.

Tak jak i w poprzednich doświadczeniach, skutek tego jednego maleńkiego kryształka będzie piorunujący. Nie minie nawet minuta, a cała ciecz w probówce zastygnie w postaci

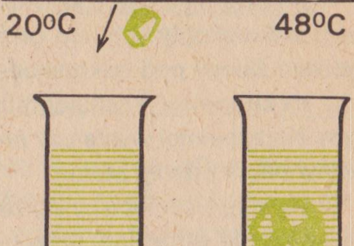
jednego kryształu. Co ciekawsze, probówka jest też wyraźnie ciepła. Nie, nie ciepła, ale nawet gorąca. Termometr umieszczony w jej wnętrzu wskazałby temperaturę ok. 48°C.

I tu wracam do Twego pytania, dlaczego tak się dzieje? Jak wytłumaczyć takie zachowanie się tiosiarczanu sodowego, a poprzednio i siarczanu sodowego?

Oto obserwowałeś zjawisko krzepnięcia tzw. **cieczy przechłodzonej.** Bardzo czysty, stopiony tiosiarczan sodowy — jak zresztą i wiele innych ciał — pozostawiony w zupełnym spokoju, daje się ochłodzić znacznie poniżej swej temperatury krzepnięcia, czyli poniżej 48°C. Jednak w takim układzie silniejszy wstrząs lub też wrzucenie obcego ciała stałego powoduje natychmiastową i bardzo



$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$



$Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$

szybką krystalizację całkowitej ilości ciekłego tiosiarczanu sodowego. Podczas tej, „spóźnionej" krystalizacji, temperatura podnosi się do 48°C.

Taką „zabawę" z topnieniem i krzepnięciem tiosiarczanu możesz powtarzać nieskończoną ilość razy pod warunkiem, że zostanie utrzymana zupełna czystość.

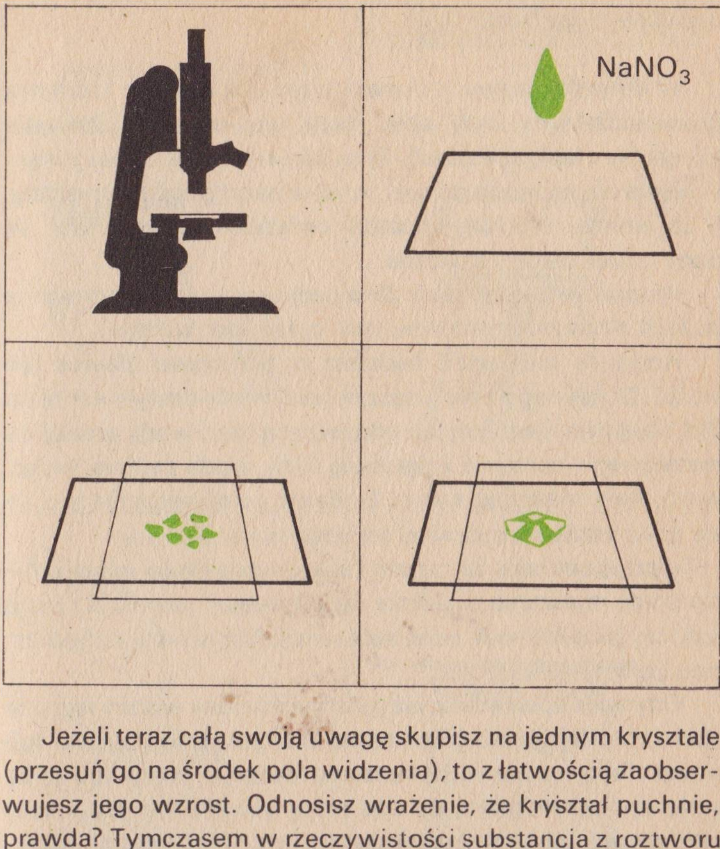
Podobnie zachowuje się i roztwór $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. — Przy zachowaniu odpowiedniej czystości daje się łatwo przechłodzić, a zaszczepiony natychmiast krystalizuje, a jego temperatura podnosi się do ok. 30°C.

Krystalizacja... na szkiełku przedmiotowym

A oto jeszcze jedna metoda błyskawicznej krystalizacji, która ma tę przewagę nad poprzednio opisanymi, że umożliwia bardzo dokładną obserwację wzrostu pojedynczego kryształu, albo też grupy kryształów.

I tym razem surowce są proste, tanie, a potrzebne w ilościach mikroskopijnych, bo przecież ten proces krystalizacji będziesz śledził pod mikroskopem. Nie, nie będzie to mikroskop elektronowy, krystalograficzny czy z kontrastem fazowym. Najzupełniej wystarczy prosty, mały mikroskop szkolny o niewielkim powiększeniu.

Na czystą i koniecznie ogrzaną płytkę przedmiotową nanosisz kroplę gorącego, stężonego roztworu azotanu sodu, $NaNO_3$ lub azotanu ołowiawego, $Pb(NO_3)_2$. Kroplę szybko nakrywasz cienkim szkiełkiem pokrywkowym i przystępujesz do obserwacji. W miarę stygnięcia roztworu w polu widzenia pojawią się maleńkie zarodki, które już po paru sekundach przyjmą postać dobrze widocznych kryształków.



Jeżeli teraz całą swoją uwagę skupisz na jednym krysztale (przesuń go na środek pola widzenia), to z łatwością zaobserwujesz jego wzrost. Odnosisz wrażenie, że kryształ puchnie, prawda? Tymczasem w rzeczywistości substancja z roztworu dołącza się do kryształu i powiększa go, ale w sposób planowy, systematyczny. Czy widzisz, że kształt kryształu nie ulega zmianie, a zmienia się natomiast jego wielkość? Zmiany te zachodzą tym szybciej, że kryształ ograniczony jest z dwu stron szkiełkami, rośnie więc tylko dwuwymiarowo.

Słodkie kryształy

W dotychczasowych doświadczeniach naszymi królikami doświadczalnymi były sole, czyli typowi przedstawiciele związków nieorganicznych. Pora udowodnić teraz, że i związki węgla nie są wcale gorsze, że i one tworzą piękne kryształy. I, co istotne, niektóre kryształy związków organicznych są dodatkowo bardzo smaczne.

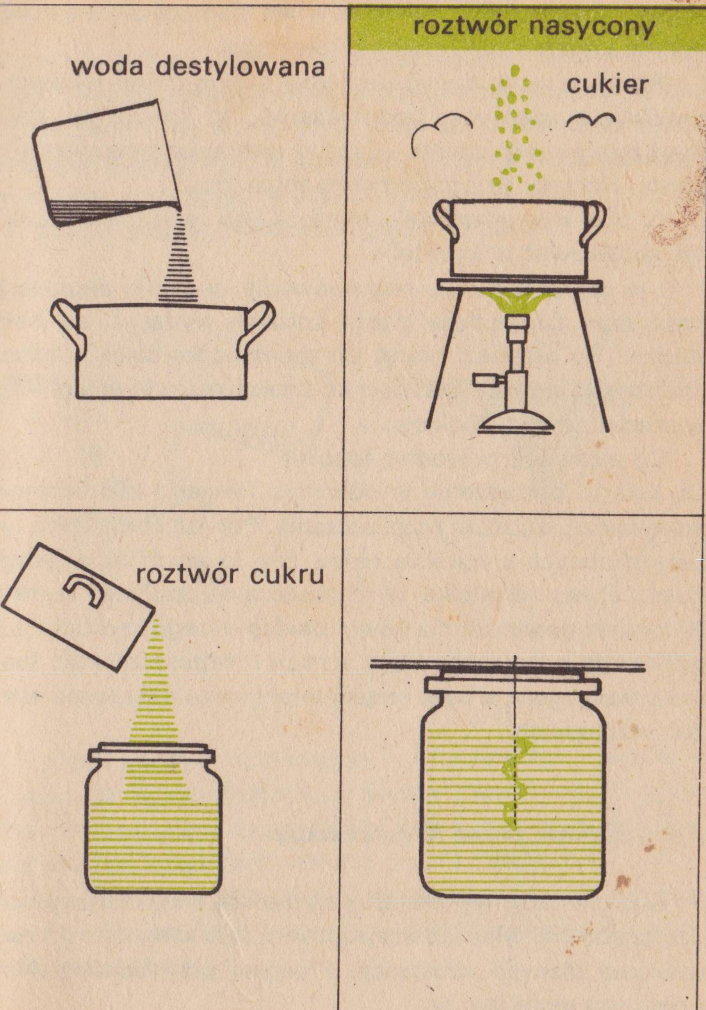
Proponuję zacząć teraz doświadczenia od wyhodowania dużych słodkich kryształów tzw. cukru lodowatego.

Hodowlę prowadzić będziesz w półlitrowej zlewce lub słoiku. Do jednego z tych naczyń nalej wody destylowanej do 3/4 objętości, po czym tak odmierzoną ilość wody przelej do metalowego naczynia i ogrzewaj. Gdy woda zacznie wrzeć, wsyp, stale mieszając, cukier. Dodawaj go do naczynia tyle, ile się tylko zdoła rozpuścić w tej ilości gorącej wody.

Tu przypominam, że roztwór, w którym w danej temperaturze mimo mieszania nie może się już więcej rozpuścić cukru, soli, czy jakiejkolwiek innej substancji, nazywamy roztworem nasyconym.

Gdy więc sporządzisz już gorący nasycony wodny roztwór cukru, przelej go do poprzednio przygotowanej zlewki lub słoika. Teraz na krawędzi naczynia kładziesz pręcik lub rurkę szklaną z przywiązaną do niej nitką bawełnianą. Na końcu nitki zawieś spinacz lub pineskę. Długość nitki wraz z „obciążnikiem" dobierz w ten sposób, aby nie dotykała dna.

W miarę stygnięcia roztworu rozpuszczalność cukru maleje i jego nadmiar gromadzi się na nitce. Z wydzielającego się cukru powstają na przędzy błyszczące przezroczyste kryształki. Po paru dniach stania naczynia w ciepłym miejscu, a więc


woda destylowana
roztwór nasycony
cukier
roztwór cukru

po paru dniach odparowywania wody, na nitce urosną duże, okazałe kryształy tzw. cukru lodowatego.

Warto tu może dodać, że swoją nazwę cukier lodowaty zawdzięcza wielkiemu podobieństwu do kryształów lodu. Przyjrzyj się im jeszcze raz — jakie są one bezbarwne i przezroczyste. Prawda, że przypominają sople lodu?

Wygląd wyglądem, ale ślinka już Ci do ust leci, tak chciałbyś skosztować te kryształki.

I tu czeka Cię małe rozczarowanie w czasie degustacji kryształów. Oto te duże, piękne kryształy wydają Ci się mało słodkie. Bo przecież, biorąc do ust łyżeczkę cukru, czujesz intensywną słodycz, zaś spory kryształ cukru lodowatego robi wrażenie niezbyt słodkiego.

Co może być powodem tego?

Ot, całe to zamieszanie w odczuciu Twojego podniebienia wprowadza szybkość rozpuszczania. Powierzchnia kilku tysięcy drobnych kryształów cukru, znajdujących się w jednej łyżeczce, jest tak wielka, że rozpuszczanie przebiega szybko. Natomiast powierzchnia nawet bardzo dużego kryształu jest wielokrotnie mniejsza, a tym samym i rozpuszczalność znacznie wolniejsza, a więc i mniej intensywne odbieranie wrażeń smakowych.

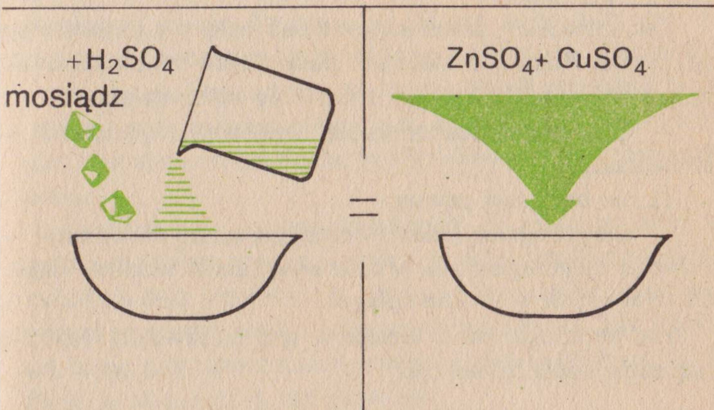
Rozdzielanie przez krystalizację

My, chemicy, wykorzystujemy zjawisko krystalizacji bardzo często nie tylko do oczyszczania, lecz również i do rozdzielania różnych substancji. Prostymi przykładami takich czynności może być np.:

oddzielanie $CuSO_4$ od piasku i oczyszczanie $CuSO_4$, rozdzielanie $CuSO_4$ i NaCl.

Pomimo że czynności takie są nieraz wykonywane, wcale nie mam zamiaru namawiać Ciebie abyś zrobił, a następnie rozdzielił takie mieszaniny. Wydaje mi się bowiem, że będzie znacznie lepiej wziąć się do rozdzielenia metodą krystalizacji mosiądzu, czyli stopu miedzi z cynkiem.

Kiwasz z powątpiewaniem głową. Dlaczego?



Jeżeli mosiądz roztworzysz w odpowiednim kwasie, to otrzymasz roztwór stanowiący mieszaninę soli miedzi i cynku. Przy wystarczająco dużej różnicy rozpuszczalności, sole te da się następnie rozdzielić właśnie przez krystalizację.

— Co to za dziwne słowo „roztwarzanie"? — przerywasz. — Pewnie zaszła tu pomyłka, chodzi przecież wyraźnie o rozpuszczanie.

Nie, mój kochany, żadnej pomyłki tu nie ma. Aby Ci to udowodnić, musisz mi najpierw odpowiedzieć na pytanie: czy metale się mogą rozpuszczać?

— Też pytanie — wołasz. — Przecież nawet przedszkolak chemiczny wie, że metale rozpuszczają się w kwasach.

Czy aby na pewno...

— Tak, tak — poprawiasz się — miałem na myśli oczywiście większość metali, bo niektóre, jak metale szlachetne, np. złoto czy platyna, rozpuszczają się trudno i trzeba do tego wody królewskiej.

Tak, z metalami szlachetnymi masz rację. Ale zastanów się spokojnie. Pomyśl o metalach pospolitych takich jak cynk, żelazo czy miedź, z którymi stykasz się na co dzień.

— O, te metale doskonale się rozpuszczają w kwasach — stwierdzasz.

Ej, nie bądź taki pewny.

— Nic już nie rozumiem — oburzasz się już nie na żarty. — Przecież niejednokrotnie w celu wywiązania wodoru rozpuszczałem cynk w kwasie solnym.

Właśnie chodzi mi o wodór w tym przypadku. Najlepiej napiszmy sobie tę reakcję:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow.$$

Po reakcji w roztworze powstaje chlorek cynkowy, a wodór opuszcza środowisko. Zgodzisz się chyba ze mną, że zaszła tu reakcja chemiczna. Z cynku i kwasu solnego powstał chlorek cynkowy i wodór.

A teraz porównaj to z rozpuszczaniem w wodzie np. chlorku sodu, NaCl. Tu nie zachodzą żadne reakcje chemiczne. Można więc wodę odparować i otrzymać ten sam stały chlo-

rek sodu. Jakże to więc? Czy możemy do wspólnego worka, jakim jest słowo „rozpuszczanie", wrzucać beztrosko proces czysto fizyczny, to jest tworzenie się wodnych roztworów np. soli i reakcje chemiczne towarzyszące działaniu kwasów na metale? Coś tu chyba nie gra. Zgodzisz się, prawda?

Nie wolno, mój drogi, stawiać znaku równości pomiędzy procesami fizycznymi a reakcjami chemicznymi.

Oczywiście w mowie potocznej używa się zwrotu „rozpuszczanie metali w kwasie", ale my, chemicy, musimy dbać o ścisłość i poprawność językową. Dlatego też rozpuszczaniem określamy proces fizyczny, w którym substancja, np. sól przechodzi w postaci nie zmienionej do roztworu. Oczywiście z roztworu takiego można w każdej chwili odzyskać tę sól, jako ten sam związek chemiczny. Natomiast działanie kwasów na metale czy ich tlenki, powinniśmy nazywać roztwarzaniem.

Roztwarzaniu, w przeciwieństwie do rozpuszczania, towarzyszą zawsze reakcje chemiczne. W ich wyniku pierwotny materiał ulega przemianom, niknie i nie może być ponownie odzyskany przez zwykłe odparowanie roztworu. Tak właśnie się dzieje, gdy rozpuszczamy między innymi metale czy też ich tlenki w kwasach. A oto przykłady:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow,$$
$$Zn + 2HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2\uparrow,$$
$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O.$$

Tak więc proszę Cię, abyś na przyszłość określenia „rozpuszczanie" używał tylko w stosunku do procesów, w których powstają roztwory niezmienionego ciała rozpuszczonego, natomiast do reakcji chemicznych metali i ich tlenków z kwa-

sem, jak też i z wodorotlenkami, używał zwrotu „roztwarzanie".

A teraz powracamy do sprawy mosiądzu. Z dostępnych w praktyce kwasów do jego roztwarzania najodpowiedniejszy będzie kwas siarkowy.

Jak sam wiesz, mosiądz to stop zawierający od 20 do 40% cynku oraz 60 do 80% miedzi, często z niewielką domieszką ołowiu.

Napiszemy teraz równania reakcji, które zachodzą podczas roztwarzania mosiądzu w kwasie siarkowym:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \uparrow,$$
$$2H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 \uparrow.$$

Na 5 g drobnych kawałeczków mosiądzu weź 35 cm^3 30% H_2SO_4. Całość umieść w dużej parowniczce i koniecznie pod wyciągiem prowadź roztwarzanie. Aby proces ten przyspieszyć, parowniczkę musisz ogrzać. Gdy reakcja się już zakończy, roztwór przesącz, przelej ponownie do parowniczki i odparuj do sucha. Na dnie parowniczki otrzymasz niebieską mieszaninę $CuSO_4$ i $ZnSO_4$. Teraz następuje czynność najważniejsza — rozdzielenie i oczyszczenie obu tych związków za pomocą krystalizacji przy wykorzystaniu ich różnej rozpuszczalności w wodzie.

Proszę, zanotuj sobie takie dane:

w 100 cm^3 wody w temperaturze 0°C rozpuszcza się 31,6 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lub 115 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$,

w 100 cm^3 wody w temperaturze 100 C rozpuszcza się 203,3 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lub 653 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Jeżeli teraz z mieszaniny tych związków w temperaturze 100°C sporządzisz roztwór nasycony, to w 100 cm^3 roztwo-

ru znajdować się będzie 203,3 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i 653 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Przy powolnym studzeniu takiego zatężonego roztworu, w pierwszym rzędzie zacznie się wytrącać w postaci niebieskich kryształów siarczan miedziowy.

Pamiętaj jednak, że nie wolno Ci otrzymanego na gorąco nasyconego roztworu zamrozić. Po prostu daj mu powoli stygnąć od temperatury wrzenia do ok. 35°C. Gdy już roztwór w zlewce będzie letni (temp. ok. 35°C), zlej go do innego naczynia, dosyp suchej mieszaniny $CuSO_4 + ZnSO_4$ i znów sporządź w temperaturze wrzenia roztwór nasycony.

Natomiast zebrane na dnie zlewki niebieskie kryształki $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ odsącz i przenieś do małej zleweczki.
Jak dotychczas więc z pierwotnej mieszaniny $CuSO_4 + ZnSO_4$ wydzieliłeś już pewną porcyjkę średnio zanieczyszczonych kryształków $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Interesuje Cię, dlaczego równocześnie z $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ nie wykrystalizował i $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Bądź spokojny, na pewno i on wykrystalizował, ale na szczęście w bardzo małej ilości. Rzecz w tym, że w miarę obniżania się temperatury, rozpuszczalność $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ maleje szybciej niż jego towarzysza, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Dlatego podczas powolnego studzenia roztworu w pierwszym rzędzie wydzieliły się kryształki $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Po ponownym sporządzeniu na gorąco nasyconego roztworu, pozwól mu powoli stygnąć do temperatury ok. 35°C i odsącz wydzielone kryształy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Po 3—4 krotnym takim postępowaniu zbierze się spora już porcja kryształków $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, a w ostatnim roztworze pozostanie niemal cała pierwotna ilość $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Teraz z wszystkich porcji kryształków $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ wykonaj na gorąco roztwór nasycony i pozwól mu powoli ostygnąć do temperatury ok. 35°C. Wydzielone kryształy odsącz, roztwór zagęść przez odparowanie wody i znowu pozwól mu powoli stygnąć.

Każdorazowo po wydzieleniu się kryształków $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pozostałego roztworu nie wylewaj, ale zbieraj go, bo zawiera on niemal całą ilość rozpuszczonego $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Po 4—6 krotnym przekrystalizowaniu, sporządzając za każdym razem nowy roztwór, otrzymasz zupełnie już czysty $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Aby z kolejnych przesączów wydobyć rozproszony w nich $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, całość zmieszaj razem i odparuj do sucha. Następnie w temperaturze 100°C z otrzymanego osadu wykonaj roztwór nasycony. Po oziębieniu wytrącą się kryształy $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ zanieczyszczone niemal całą zawartością $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Za to pozostały przesącz będzie już zupełnie czystym roztworem $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Czy tak jest w rzeczywistości, możesz bardzo łatwo sprawdzić. Oto do badanego roztworu rozcieńczonego silnie wodą dodaj parę kropel, amoniaku. Pojawi się od razu niemal przezroczysty galaretowaty osad. W ten sposób amoniak reaguje z rozworami soli cynku. Gdyby jednak roztwór zawierał jeszcze nawet ślady $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, wtedy cała probówka przybierze barwę niebieską. Twój nowy odczynnik, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ musisz więc tak długo oczyszczać przez krystalizację, aż jego roztwór zadany amoniakiem przestanie już barwić się na niebiesko. Brak niebieskiej barwy roztworu świadczyć będzie, iż otrzymałeś naprawdę zupełnie już czysty $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Gdy to nareszcie nastąpi, przyjmij moje gratulacje za biegłe opanowanie trudnej sztuki rozdzielania i oczyszczania ciał przez krystalizację.

Na kolorowo

Poznałeś już krystalizację powolną i przyspieszoną oraz rozdzielanie soli tą metodą. Wiesz również, jakie podstawowe prawa rządzą tym procesem.

Teraz zajmiemy się wyjątkowo aktrakcyjnymi kryształami barwnymi, a nawet dwu i trójbarwnymi. Zacznij, proszę, od hodowli kryształu dwubarwnego. Kryształ taki przypomina trochę galaretkę sprzedawaną czasem w sklepach ze słodyczami. Podobnie jak w galaretce, mogą w nim występować różnobarwne warstwy. Do otrzymania takiego kryształu potrzebne Ci będą dwa związki chemiczne:

1) siarczan potasowo-glinowy, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ zwany popularnie ałunem glinowym,

2) siarczan potasowo-chromowy, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, zwany popularnie ałunem chromowym.

Ogólną nazwą **ałuny** określamy podwójne siarczany zawierające w cząsteczce metal jednowartościowy oraz trójwartościowy, przy czym każda cząsteczka ałunu związana jest z 12 cząsteczkami wody. Ponieważ z ałunami zamierzamy przeprowadzić kilka doświadczeń, a nie wiem, czy nimi dysponujesz, podaję opisy ich otrzymywania.

Ałun glinowy, czyli siarczan potasowo-glinowy, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, powstaje podczas wspólnej krystalizacji siarczanu potasu, K_2SO_4, i siarczanu glinowego, $Al_2(SO_4)_3$.

20 g siarczanu glinowego rozpuść w 20 cm^3 wrzącej wody. Osobno 5 g siarczanu potasu rozpuść w 20 cm^3 wrzącej wody. Oba gorące roztwory przelej do czystej zlewki i pozostaw w spokoju przez 24 godziny. Następnego dnia na dnie zlewki znajdziesz duże kryształy ałunu glinowo-potasowego. Są one przejrzyste i bezbarwne, topią się w temp. 92°C, a ogrzewane przez dłuższy czas do temperatury 65°C tracą 9 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Rozpuszczalność ałunu glinowo-potasowego w 100 cm^3 wody wynosi przy 20°C — 12 g, a w 80°C — 195 g.

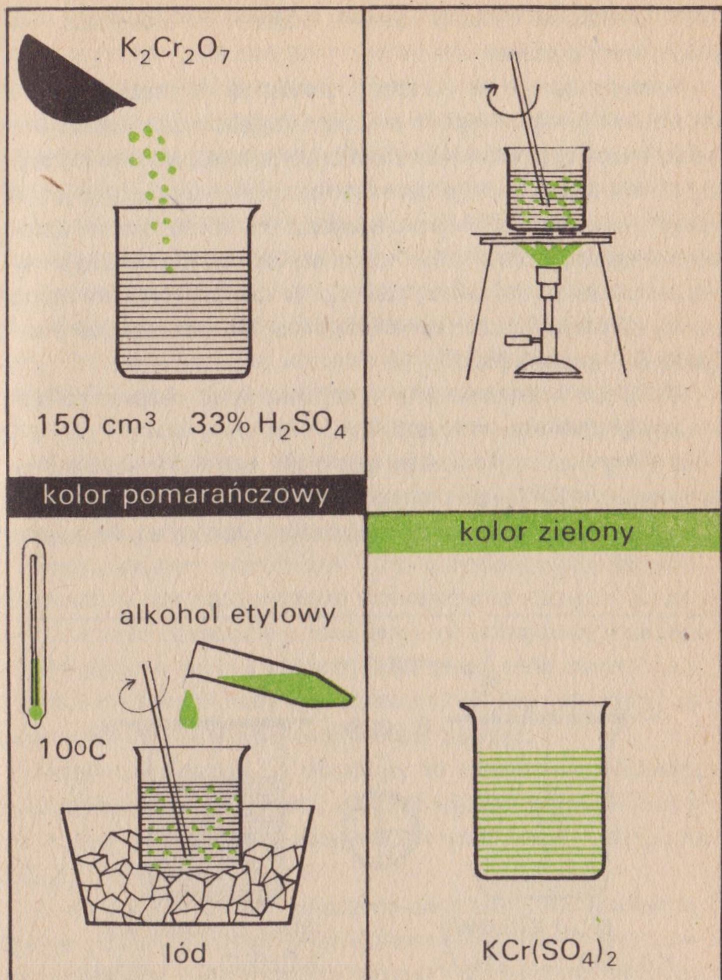
Z kolei **ałun chromowo-potasowy,** $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, najprościej jest otrzymać przez redukcję odpowiednim związkiem dwuchromianu potasu w obecności kwasu siarkowego.

A oto równanie redukcji dwuchromianu potasu alkoholem etylowym:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3C_2H_5OH \rightarrow 2KCr(SO_4)_2 + \\ + 3CH_3CHO + 7H_2O$$

W jej wyniku powstaje ałun chromowo-potasowy i, łatwy do usunięcia przez odparowanie, aldehyd octowy.

Do zlewki wlej 150 cm^3 33% H_2SO_4, a następnie dosyp 20 g drobno sproszkowanego dwuchromianu potasu, $K_2Cr_2O_7$. Całość ogrzewaj i mieszaj aż do rozpuszczenia się soli. Następnie roztwór ostudź do temp. 10°C, wstaw do naczynia z lodem i stale mieszając wkraplaj powoli 15 cm^3 alkoholu etylowego. Zauważysz, że początkowa pomarańczowa barwa roztworu zniknie, i przejdzie w intensywnie zieloną. Właśnie ta zmiana barwy sygnalizuje o zachodzącej reakcji redukcji. Związki zawierające chrom sześciowartościowy, Cr^{6+} są pomarańczowe, natomiast zawierające chrom trójwartościowy,

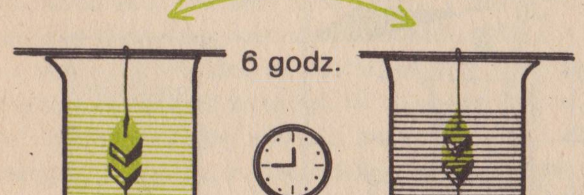

$K_2Cr_2O_7$
150 cm³ 33% H_2SO_4
kolor pomarańczowy
kolor zielony
alkohol etylowy
10°C
lód
$KCr(SO_4)_2$

Cr^{3+} — zielone. Zielony roztwór odstaw do krystalizacji w niskiej temperaturze.

Następnego dnia odsącz powstałe kryształy ałunu chromowo-potasowego, a przesącz zagęść przez odparowanie połowy objętości. Wraz z wodą wyparuje znacznie lotniejszy aldehyd octowy. Po ostudzeniu zbierze się jeszcze jedna porcja kryształów. Obie porcje kryształów zbierz razem i przemyj na sączku z bibuły alkoholem etylowym. Dziwi Cię pewnie, że roztwór miał barwę zieloną, natomiast kryształy ałunu po wysuszeniu są czerwonofioletowe. No cóż, tak już jest i warto o tym pamiętać.

Masz już potrzebne ałuny, możesz więc rozpocząć hodowlę dwubarwnego kryształu.

Z 10 g ałunu glinowego sporządź roztwór nasycony w temperaturze 30°C i po przesączeniu wlej go do czystej zlewki. Już po kilku godzinach zaczynają tworzyć się kryształy.



ałun glinowy $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — ałun cnromowy $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Ciecz wtedy zlej do innego naczynia i starym zwyczajem z dna zlewki wybierz najładniejszy i najforemniejszy kryształek. Ten kryształek oczywiście przywiązujesz do końca nitki i zawieszasz zanurzony w nasyconym w temperaturze pokojowej roztworze ałunu glinowego. Po 3—4 godzinach kryształek, który zdążył już trochę urosnąć, wyjmujesz i zawieszasz na następne 4—6 godzin w przesączonym i nasyconym w temperaturze pokojowej roztworze ałunu chromowego. Po upływie tego czasu kryształ przenosisz znowu do roztworu ałunu glinowego. Zmiany takie robisz dopóty, dopóki nie wyrośnie duży, dwubarwny okaz, którego dorodność zaspokoi Twoją ambicję. (Jeden z Twoich kolegów nastawiał sobie budzik w nocy, aby kryształ przenieść z jednego roztworu do drugiego.)

W roztworze ałunu glinowego będą narastać warstewki bezbarwne lub mleczne, a w roztworze ałunu chromowego — warstewki czerwonofioletowe.

Podstawowym warunkiem udanej hodowli dwubarwnego kryształu jest każdorazowe wzbogacanie roztworów, aby były one stale nasycone w temperaturze pokojowej. Ponadto musisz jeszcze często obserwować dno i boki naczyń, czy gdzieś nie powstał mały kryształek-intruz. Jak już wiesz, takiego konkurenta trzeba natychmiast usunąć.

Jeżeli cierpliwość Ci dopisuje, to możesz wyhodować kryształy nawet i trójbarwne, stosując jeszcze trzeci, zielonkawy roztwór siarczanu żelazawo-amonowego, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

A oto przepis na ałun żelazawo-amonowy. Najłatwiej będzie go otrzymać roztwarzając w kwasie siarkowym drut żelazny i mieszając tak otrzymany roztwór z roztworem siarczanu amonu, $(NH_4)_2SO_4$;

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

$$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2Fe(SO_4)_2$$

Do parowniczki wlej 50 cm^3 40% H_2SO_4, po czym wsyp 10 g drobno pociętego drutu żelaznego. Ogrzewaj mieszając aż do roztworzenia się żelaza. Otrzymany roztwór przesącz, ogrzej do wrzenia i dodaj do niego 25 g siarczanu amonu $(NH_4)_2SO_4$, rozpuszczonego w 50 cm^3 gorącej wody. Oba roztwory dokładnie wymieszaj i postaw do krystalizacji. Zebrane następnego dnia kryształy odsącz i przemyj na sączku alkoholem.

Otrzymany ałun żelazawo-amonowy tworzy przejrzyste zielone kryształy. Nie rozpuszczają się one w alkoholu, natomiast w 100 cm^3 wody rozpuszcza się w temp. 0°C — 12,5 g, w 20°C — 26,9 g, w 80°C — 73 g tego związku.

Wysuszony zielony ałun żelazawo-amonowy czeka już w słoiczku, a Ty denerwujesz się tymczasem, bo chcesz wykonać kryształ trójbarwny, tylko nie wiesz, jak się do tego zabrać.

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	bezbarwny
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	fioletowy
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	zielony

Zupełnie zwyczajnie. Przetrzymujesz kryształek zarodkowy w trzech roztworach i w ten sposób powodujesz narastanie kolejnych warstw: białej, fioletowej i zielonej — lub inaczej — białej, fioletowej, białej, zielonej, białej, fioletowej, białej, zielonej, lub jeszcze jakoś inaczej — według Twego własnego gustu.

Tak wyhodowany kryształ ma szczególnie piękny przekrój, który możesz uzyskać szlifując go np. papierem ściernym.

Obecnie potrzebne Ci były takie związki:

1) ałun potasowo-glinowy, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
2) ałun potasowo-chromowy, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
3) ałun żelazawo-amonowy, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Patrząc na powyższe wzory zadajesz mi pytanie:

— Czy to przypadek, czy też celowo do hodowli wielobarwnego kryształu użyliśmy same ałuny?

O nie. Wybór był całkowicie świadomy. Czy bez badań możemy przetaczać krew od dowolnego dawcy? Oczywiście, że nie. Aby transfuzja pomogła, aby po pierwsze nie zaszkodziła, muszą być ustalone i dobrane grupy krwi oraz Rh. Podobnie jest i z kryształami. Wspólnie rosnąć mogą tylko kryszały związków krystalizujących w tej samej postaci. Dla przykładu — Kryształy soli kamiennej, NaCl, są sześcianami, natomiast azotanu ołowiawego — igłami. Wszystkie ałuny, a więc podwójne siarczany zawierające metal jedno- i trójwartościowy, krystalizują zawsze w tej samej klasie, tworząc kryształy ośmiościenne.

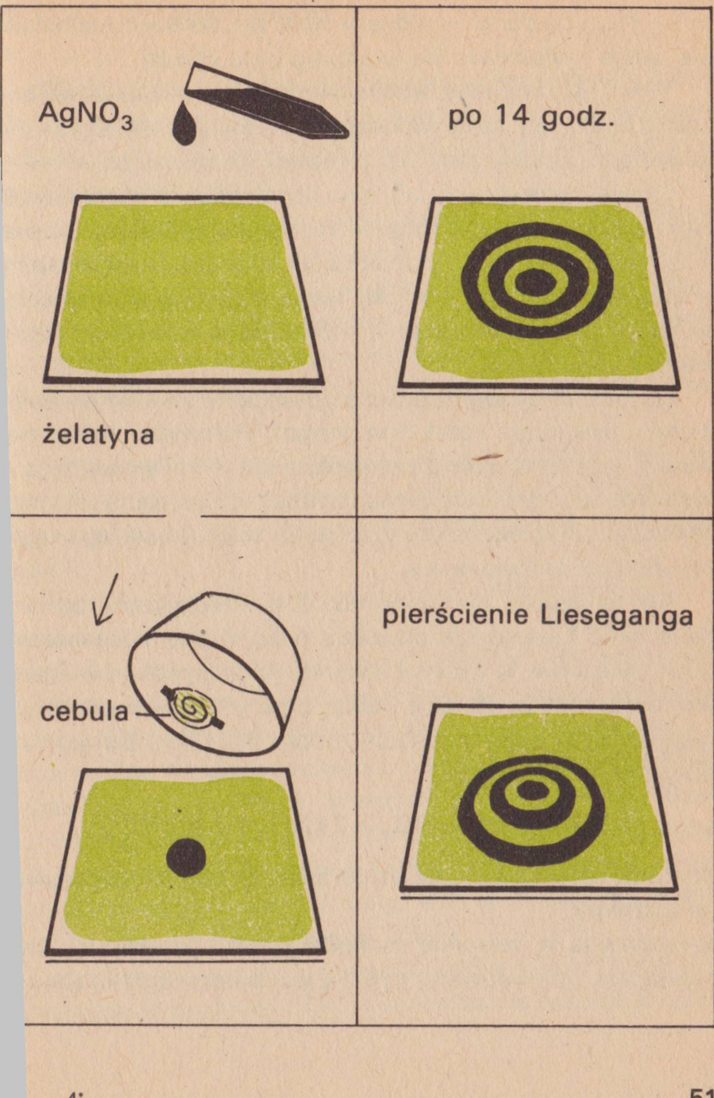
Do zlewki wsyp 12—15 g żelatyny spożywczej i zalej ją 60 cm^3 wody destylowanej. Następnego dnia zlewkę z napęczniałą już żelatyną wstaw do większego naczynia z wodą ogrzaną do 40—45°C. Spęczniałą żelatynę ogrzewaj mieszając aż do całkowitego jej rozpuszczenia. Osobno, w 40 cm^3 wody destylowanej rozpuść 5 g chromianu potasu, K_2CrO_4. Roztwór ogrzej do temp. 40°C, wlej go do roztworu żelatyny i dokładnie wymieszaj.

A teraz na stole ułóż poziomo dokładnie użyte płytki szkła o wymiarach zbliżonych do pocztówki lub ceramiczne białe płytki czy kafelki. Z kolei na te płytki, z małej wysokości, aby zapobiec tworzeniu się pęcherzy powietrza, wylewaj jeszcze ciepły roztwór żelatyny z chromianem potasu.

Po około 1 godzinie roztwór na płytkach stężeje. Ty przez ten czas przygotuj 5 cm^3 1% wodnego roztworu azotanu srebra, $AgNO_3$.

Następna Twoja czynność, to naniesienie na środek jednej z płytek pokrytych stężałą już warstewką żelatyny, 1—2 (nie więcej) kropli 1-% wodnego roztworu $AgNO_3$. Całość, w celu ochrony przed kurzem, nakryj większym naczyniem i pozostaw tak do następnego dnia.

Tymczasem bierzesz drugą płytkę z warstewką żelatyny i znów nanosisz na jej środek 1—2 krople 1% roztworu $AgNO_3$. W tym przypadku przed nakryciem płytki, na wewnętrznej stronie naczynia przeznaczonego do przykrycia, plastrem lub taśmą klejącą mocujesz połówkę świeżo zerwanej cebuli tak, aby nie dotykała warstewki żelatyny, ale żeby była możliwie blisko tej warstewki. Widzisz to na rysunku obok.


$AgNO_3$
żelatyna
po 14 godz.
cebula
pierścienie Lieseganga

— No, i co dalej? — denerwujesz się, bo pozornie nic się nie dzieje i właściwie nie wiadomo o co chodzi.

Teraz, mój kochany, trochę cierpliwości. Wynik doświadczenia będzie wyraźnie widoczny, ale najwcześniej po 12—14 godzinach. Zapewniam Cię, że opłaci się poczekać.

I już jest następny dzień, a na płytce możesz obserwować piękne, koncentryczne kręgi. — W miejscu, w którym wczoraj nałożyłeś kroplę $AgNO_3$, dostrzeżesz teraz czerwonobrunatną plamę. Ale otacza ją obwódka jasna, po której jest następny pierścień czerwonobrunatny, znowu jasna obwodka i nowy ciemny pierścień.

Od odkrywcy tego zjawiska obwódki te zwą się pierścieniami Lieseganga (czyt. Lizeganga). Pierścienie takie powstają, gdy krystalizację prowadzisz nie w roztworze, lecz w warstwie żelu czyli koloidalnej zawiesiny. Zawiesiną taką może być np. żel krzemionkowy, żelatyna, białko kurze, agar-agar czy alkohol poliwinylowy.

Ale to jeszcze nie wszystko. Charakterystyczne barwne pierścienie Lieseganga powstają tylko z mało rozpuszczalnych związków. W naszym konkretnym przypadku owe czerwonobrunatne pierścienie tworzy praktycznie w wodzie nierozpuszczalny osad chromianu srebra, Ag_2CrO_4. Związek ten powstaje w myśl reakcji:

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow 2KNO_3 + Ag_2CrO_4\downarrow$$

Wykonaj tę reakcję w probówce, stosując bardzo rozcieńczone roztwory.

Krystalizacja w żelatynie zachodzi bardzo powoli, bo ruch cząsteczek powodowany dyfuzją jest bardzo ograniczony.

Cebula i promieniowanie

Obejrzałeś już pierścienie Lieseganga na pierwszej płytce pokrytej warstwą żelatyny. Zajrzyj teraz co dzieje się na drugim szkiełku, tym, które było przykryte naczyniem z przymocowanym kawałkiem cebuli.

Jeżeli cebula była rzeczywiście świeżo wyrwana z ziemi, to zauważysz, że symetria barwnych pierścieni jest zakłócona. Mianowicie od strony, gdzie umocowałeś połówkę cebuli, pierścienie są jak gdyby odsunięte, odepchnięte, a i odległość pomiędzy nimi w tym miejscu jest mniejsza. Widzisz więc, że obecność cebuli wywarła jakiś widoczny wpływ na kształt pierścieni Lieseganga.

Wytłumaczenie tego zjawiska nie jest proste. Kryje ono jeszcze w sobie wiele tajemnic. Jedno jest stwierdzone, — decydującą rolę odgrywa tu promieniowanie mitogenetyczne cebuli.

Promieniowanie mitogenetyczne, charakteryzujące się bardzo małą długością fali (190—250 nm), a więc krótsze od nadfioletu, emitowane jest przez niektóre komórki zwierzęce i roślinne. Jedną z roślin wykazującą te właściwości jest świeża cebula. Promieniowanie mitogenetyczne jest bardzo słabe, a więc trudne do zarejestrowania, niemniej może wywoływać różne reakcje i zjawiska. Wiadomo np. że szczepy bakterii umieszczone w pobliżu cebuli przestają się rozmnażać i rozwijać (nazywamy to działaniem bakteriostatycznym), a w niektórych związkach zachodzą pod wpływem tego promieniowania różne inne specyficzne reakcje.

Promieniowanie mitogenetyczne oddziaływuje również i na krystalizację chromianu srebra w zawiesinie emulsji. Z kształ-

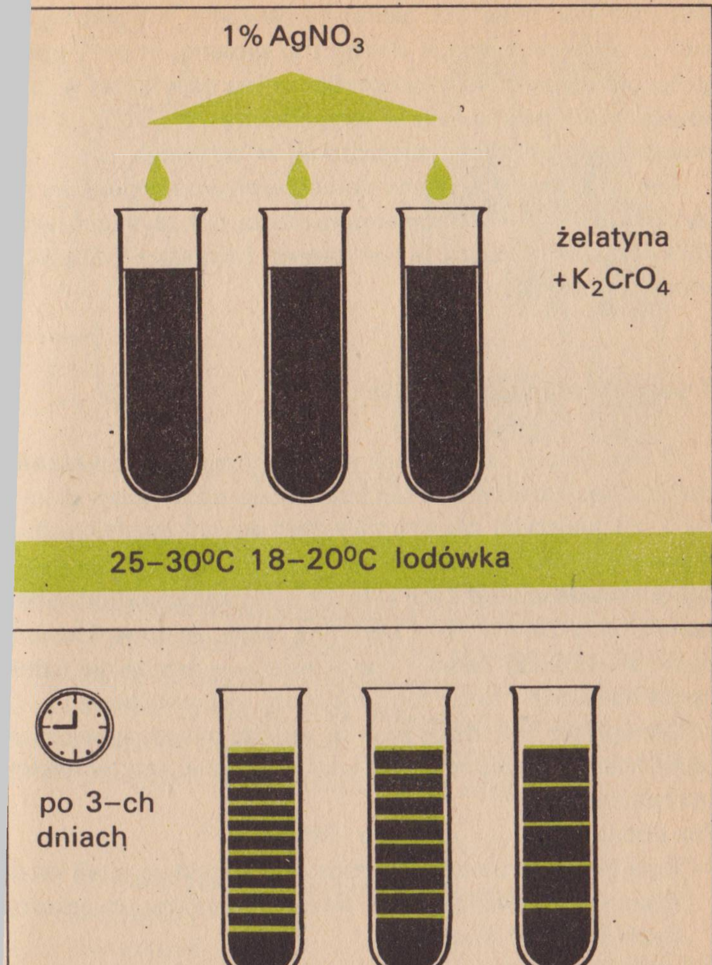
tu i kierunku odsunięcia pierścieni można by wysnuć wniosek, że promieniowanie cebuli jak gdyby odpycha czy też hamuje krystalizację. Zaznaczam jednak, że są to tylko hipotezy, ponieważ zarówno sama istota promieniowania mitogenetycznego, jak też i wywołane nim reakcje nie są jeszcze w pełni zbadane. Pewne jest natomiast, że świeżo zerwana i przekrojona cebula promieniowanie takie emituje, i że w jakiś sposób oddziaływuje na proces krystalizacji w zawiesinie żelatyny.

Proponuję Ci teraz wykonanie doświadczenia z krystalizacją chromianu srebra w żelatynie, ale w nieco zmienionej scenerii. Podobnie jak poprzednio, sporządź 12—15-procentowy wodny roztwór żelatyny spożywczej z chromianem potasu K_2CrO_4 i ciepłym jeszcze roztworem napełnij do połowy trzy probówki. Probówki te musisz ustawić pedantycznie pionowo, jedna przy drugiej i na jasnym tle obserwujesz poziom roztworu żelatyny. Chodzi tu o to, aby poziom roztworu we wszystkich probówkach był dokładnie równy.

Gdy roztwór żelatyny stwardnieje, do każdej z probówek pipetką wprowadź po 1 cm^3 1% wodnego roztworu $AgNO_3$. Przy wprowadzaniu roztworu $AgNO_3$ wylot pipetki trzymaj tuż nad warstewką stwardniałej już żelatyny.

Teraz jedną z probówek wstaw do lodówki, drugą umieść w miejscu ciepłym, gdzie temperatura wynosi 25—30°C, trzecią zaś pozostaw w temperaturze pokojowej. Oczywiście Twoje probówki muszą nadal stać dokładnie pionowo.

Po 2—3 dniach trzy probówki postaw znów obok siebie i z boku oglądaj ich zawartość. Łatwo zauważysz, że w każdej z probówek warstwy jasnej żelatyny poprzecinane są poziomymi ciemnymi obwódkami. Obwódki te stanowią dobrze już Ci znane kryształki chromianu srebra. Ale gdy dokładniej porów-


1% $AgNO_3$
żelatyna
$+K_2CrO_4$
25–30°C 18–20°C lodówka
po 3–ch
dniach

nasz rozmieszczenie tych ciemnych obwódek w poszczególnych probówkach, to nie stwierdzisz symetrii. I tak — odległości pomiędzy ciemnymi obwódkami są największe w probówce, która przebywała w temperaturze 25—30°C, a najmniejsze w probówce umieszczonej w lodówce.

Tak więc mamy tu jawny dowód wpływu temperatury na szybkość dyfuzji — im temperatura niższa, tym szybkość wędrówki cząstek mniejsza, a tym samym i mniejsze odległości pomiędzy obwódkami.

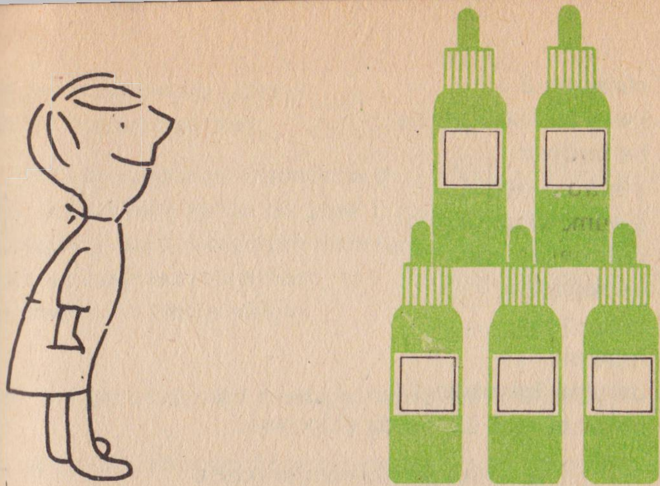
Kryształy w służbie analizy

O krystalizacji i kryształach można mówić i pisać nieskończenie. Zdecydowałem, że ten podrozdział poświęcimy jednemu z ważniejszych dla chemika zastosowań krystalizacji, a mianowicie roli, jaką odgrywają kryształy w analityce. Dokonywanie identyfikacji różnych substancji na drodze badania ich kryształów ma tę ogromną zaletę, że do wykonania badania wystarczy jedna — podkreślam — dosłownie jedna kropla roztworu, i to do tego roztworu rozcieńczonego.

Dlatego też metodę tę zwie się analizą mikrokrystaliczną? Co będzie Ci potrzebne do prowadzenia takiej analizy mikrokrystalicznej?

Już podaję:

— lupa binokularowa lub najprostszy mikroskop, czyli urządzenie umożliwiające obserwację preperatów powiększonych 50—150-krotnie,
— szkiełka przedmiotowe,
— małe pipetki,



— pręciki szklane z wyciągniętymi końcami,

i...

— dużo staranności, cierpliwości i spostrzegawczości.

Bardzo wygodne i przyspieszające pracę jest przygotowanie sobie kilkunastu małych buteleczek z gotowymi już, 1 % roztworami odpowiednich odczynników. Do tego celu doskonale nadają się buteleczki z kroplomierzem po lekarstwach, np. kroplach do oczu czy do nosa. Po dokładnym umyciu, buteleczki te napełnij 1 % wodnymi roztworami tych odczynników, które z podanych wykazów uda Ci się zdobyć.

A – związki organiczne

1 — chinosol (tabletki do płukania gardła)
2 — urotropina
3 — tiomocznik
4 — ditizon
5 — kwas pikrynowy

6 — alizaryna S
7 — kwas sulfosalicylowy
8 — benzydyna
9 — α-nitro β-naftol
10 — dwumetyloglioksym
11 — rodizomian sodu
12 — glioksalobis
13 — chloroform
14 — rubean
15 — dwufenylokarbazyd
16 — chloramina T lub woda chlorowa.

B – związki nieorganiczne

1 — azotan srebra
2 — azotan amonu
3 — jodek potasu
4 — siarczan miedziowy
5 — azotan ołowiowy
6 — chlorek cynowy
7 — chlorek niklawy
8 — chlorek żelazowy
9 — chromian potasu
10 — dwuchromian potasu
11 — rodanek amonu
12 — chlorek glinowy
13 — octan sodu
14 — żelazocyjanek potasu
15 — fosforan dwusodowy
16 — rodanortęcian amonu
17 — chlorek wapniowy

18 — azotan wapniowy
19 — azotan rtęciowy

Przy sporządzaniu roztworów grupy A i B pamiętaj jednak, aby pozostawić sobie po parę kryształków wymienionych substancji. Bo w niektórych reakcjach analitycznych posługiwać się będziesz roztworami, zaś w innych stosować trzeba substancje w stanie stałym.

Jak przeprowadzać reakcję mikrokrystaliczną?

Wiesz już jaki sprzęt i odczynniki będą nam potrzebne, czas więc przejść do sprawy chyba najważniejszej, to jest do samej techniki wykonywania reakcji. Nie wątpię nawet, że Ty i Twoi koledzy to sami wytrawni eksperymentatorzy, co to już niejedną przeprowadzili reakcję i niejedną „popełnili" identyfikację chemiczną. Jednak tym razem sceneria i tok postępowania będą nieco odmienne.

A więc, po pierwsze reakcje przeprowadzać będziesz nie w naczyniach lecz na szkiełku przedmiotowym. Z faktu tego wynika prosty wniosek, że nie może tu być mowy o tzw. kublarstwie, czyli papraniu się w kubłowych objętościach odczynników. Nasze reakcje na szkiełkach prowadzone będą dosłownie w pojedynczych kroplach odczynników.

Dalej, cały przebieg reakcji analitycznych zachodzących w kroplach odczynników na szkiełku przedmiotowym obserwować i kontrolować będziesz pod mikroskopem.

Kroplę badanego roztworu (z naciskiem powtarzam — 1 kroplę) umieszczasz na szkiełku przedmiotowym i tuż obok (5 mm) nanosisz 1 kroplę odpowiedniego odczynnika (lub ma-

leńki kryształek substancji stałej). Gdy już ustawisz mikroskop tak, aby kropla badanego roztworu była dobrze widoczna, w polu widzenia, cienko wyciągniętym końcem bagietki szklanej, pomiędzy kroplami wykonaj wąski kanalik. Właśnie ten wąski kanalik jest najważniejszy, bo to w nim następuje zetknięcie się reagujących ze sobą roztworów. W praktyce dzięki takiemu kanalikowi w kroplach z czasem tworzą się strefy o różnych stężeniach, co działa niczym nawóz sztuczny na wzrost kryształów.

W tym miejscu zapamiętaj sobie, że w większości przypadków przeprowadzania reakcji mikrokrystalicznych poprzez dodanie kropli do kropli, zamiast połączenia dwu kropli kanalikiem, zaciemni Ci tylko obraz tworzących się kryształków. Stanie się tak, bo reakcje zajdą zbyt szybko. Można natomiast — i to się często stosuje — umieszczać mały kawałek stałego odczynnika bezpośrednio w kropli badanego roztworu.

Reakcje charakterystyczne dla popularniejszych jonów

Kationy Ag^+

a) Do kropli roztworu $AgNO_3$ dodaj kroplę 10% HNO_3 i wprowadź kryształek dwuchromianu potasu $K_2Cr_2O_7$. Tworzą się duże płytki dwuchromianu srebra o barwie żółtoczerwonej.

b) Kroplę roztworu $AgNO_3$ połącz z kroplą urotropiny. Tworzą się pierzaste bezbarwne kryształki.

c) Kroplę roztworu $AgNO_3$ połącz z kroplą roztworu ditizonu. Powstaje bardzo drobnokrystaliczny osad, zależnie od odczynu — fioletowy lub żółty.

Kationy Al^{3+}

a) Kroplę roztworu żelazocyjanku potasu $K_4[Fe(CN_6)]$ nanosisz na szkiełko i odparowujesz do sucha. Na suchą pozostałość nanosisz roztwór chlorku glinowego, $AlCl_3$. Obok nanosisz kropelkę roztworu alizaryny S. Tuż nad kanalikiem łączącym krople trzymasz przez parę sekund kroplę stężonego amoniaku. Powstaje jasnoczerwony osad.

b) Drobno pokruszony kryształek chlorku glinowego $AlCl_3$ lub siarczanu glinowego $Al_2(SO_4)_3$ zmieszaj z dokładnie pokruszonym kryształkiem kwaśnego siarczanu potasu $KHSO_4$ i umieść na szkiełku. Całość zwilż jedną kroplą wody destylowanej i obserwuj bardzo szybki proces krystalizacji ałunu glinowo-potasowego. Ałun glinowo-potasowy tworzy duże, dobrze Ci już znane, ośmiościenne kryształy.

Kationy Bi^{3+}

Do wykrywania kationów Bi^{3+} wykorzystasz ich reakcję z cyninem sodowym, Na_2SnO_2. Zachodzi tu redukcja związków bizmutu do bizmutu metalicznego:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2SnO_2 \rightarrow 3Na_2SnO_3 + 2Bi\downarrow + 3H_2O$$

Zaczynamy od przygotowania cyninu sodowego. W tym celu do 2 cm^3 roztworu chlorku cynowego $SnCl_4$ dodajesz po kropli roztwór NaOH tak długo, aż wytrącony osad ulegnie rozpuszczeniu. I teraz, w celu wykonania badania, na szkiełko przedmiotowe nanieś 2 krople badanej cieczy i dodaj 1 kroplę wody amoniakalnej. Strąca się biały osad wodorotlenku bizmutowego $Bi(OH)_3$. Do osadu tego do-

daj 2 krople świeżo sporządzonego cyninu sodu. Po paru minutach, na skutek wydzielenia się proszku metalicznego bizmutu, osad wyraźnie ściemnieje.

Kationy Ca^{2+}

a) Kroplę roztworu soli wapniowej, np. $CaCl_2$ lub $Ca(NO_3)_2$ połącz z kroplą fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4. Zaobserwujesz tworzenie się w kanaliku białego kłaczkowatego osadu.

b) Kroplę roztworu soli wapniowej połącz z kroplą H_2SO_4. Zaobserwujesz tworzenie się bezbarwnych kryształów $CaSO_4$ w postaci pojedynczych igiełek lub pęczków i rozetek pryzmatycznych.

c) Oprócz powyżej opisanych metod wykrywania jonów Ca^{2+}, podam Ci teraz jeszcze jedną, o tyle ważną, że jest ona charakterystyczna dla kationów wapnia i pozwala je wykrywać w towarzystwie kationów baru i strontu.
Tym razem reakcje przeprowadzasz nie na szkiełku przedmiotowym, lecz w bardzo małej probówce, czyli tzw. mikroprobówce, o pojemności 2—3 cm^3. Do probówki tej kolejno dodajesz:

— 2 krople obojętnego lub kwaśnego roztworu badanego,
— 4 krople 5% alkoholowego roztworu 2-hydroksyanilu (glioksalobis),
— 1 kroplę 10% wodnego roztworu NaOH,
— 3 krople wody destylowanej,
— 4 krople chloroformu.

Po dolaniu wody zawartość probówki dokładnie wymieszaj. Zadaniem chloroformu jest wyekstrahowanie czerwonego związku wapniowo-organicznego. Związek ten,

jako rozpuszczalny w chloroformie, gromadzi się w nim i barwi go na czerwono.
Dodatek roztworu NaOH zapobiega powstawaniu organicznych związków strontu oraz baru.

Kationy Co^{2+}

a) Kroplę roztworu soli kobaltawej np. $CoCl_2$, $CoSO_4$ lub $Co(NO_3)_2$ łączysz z kroplą rodanortęcianu amonu $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Zaobserwujesz teraz powolne wytrącanie się w kanaliku bardzo drobnego osadu niebieskiego rodanortęcianu kobaltowego CoHg(SCN).
b) Kroplę roztworu soli kobaltu łączysz z kroplą roztworu fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4. Zaobserwujesz wytrącanie się w kanaliku różowofioletowego osadu fosforanu kobaltowego $Co_3(PO_4)_2$. Jeżeli tę samą reakcję wykonasz dodając kryształek chlorku amonu NH_4Cl, wtedy zaczną się tworzyć kryształy fosforanu amonowo-kobaltawego o kształcie zbliżonym do litery X.
c) Kroplę roztworu soli kobaltawej łączysz z kroplą roztworu α-nitro-β naftolu ($C_{10}H_6NO \cdot OH$). Wytworzy się w kanaliku jaskrawo czerwonobrunatny osad związku kompleksowego.

Kationy Cu^{2+}

a) Na szkiełko przedmiotowe nanosisz kroplę roztworu soli miedziowej, np. $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ lub $CuCl_2$, a obok kroplę roztworu chinozolu. Zaobserwujesz tworzenie się w kanaliku, a następnie w całej kropli, pęczków żółtych igłowatych kryształków.

b) Na szkiełko przedmiotowe nanosisz kroplę roztworu soli miedziowej, a obok kroplę roztworu rubeanu (dwutiooksamid) HN=C—SH, łączysz je i dodajesz kroplę rozcieńczonego amoniaku. Wytrąca się osad barwy oliwkowozielonej, przechodzącej z czasem w czarną.

Aniony CrO_4^{2-} i CrO_7^{2-}

a) Na szkiełko przedmiotowe nanosisz kroplę roztworu chromianu lub dwuchromianu np. K_2CrO_4 czy $(NH_4)_2Cr_2O_7$, a obok kroplę azotanu srebra $AgNO_3$. Po połączeniu kropli w kanaliku wytrąca się ceglastoczerwony osad chromianu srebra, Ag_2CrO_4.

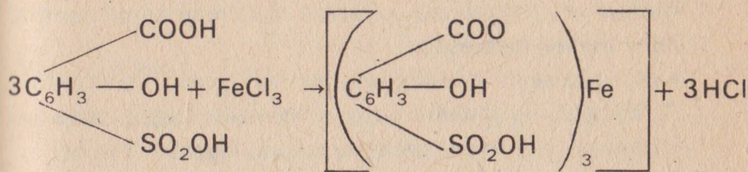
b) Na szkiełko przedmiotowe nanosisz zakwaszoną rozcieńczonym H_2SO_4 kroplę roztworu chromianu lub dwuchromianu, a obok kroplę dwufenylokarbazydu. Krople łączysz i obserwujesz wytrącanie się czerwonofioletowego osadu.

c) Właściwą reakcję analityczną już znasz, bo stosowałeś ją do wykrywania kationów Ba^{2+}. Wtedy, aby wykryć Ba^{2+}, dodałeś $K_2Cr_2O_7$. Teraz role się odwróciły, myśliwy stał się sam zwierzyną, a dawna zwierzyna urządza samodzielne polowanie. Odczynnikiem służącym do wykrywania anionów dwuchromianowych jest wodny 2% roztwór chlorku barowego $BaCl_2$ lub azotanu barowego $Ba(NO_3)_2$, a reakcję przeprowadzasz tak, jak to opisałem przy Ba^{2+}. Również i tym razem, w celu zmniejszenia rozpuszczalności dwuchromianu baru w HCl, kwas ten neutralizujesz dodatkiem octanu sodu. Natomiast do wykrywania anionów CrO_4^{2-} posłużysz się wodnym 2% roztworem azotanu ołowiawego $Pb(NO_3)_2$. Do kropli badanego roztworu na szkiełku przedmiotowym dodaj jedną kroplę roztworu

$Pb(NO_3)_2$. Natychmiast zaobserwujesz wytrącanie się żółtego blaszkowatego osadu chromianu ołowiawego $PbCrO_4$. Osad ten rozpuszcza się w HNO_3, NaOH, KOH, ale jest nierozpuszczalny w kwasie octowym.

Kationy Fe^{3+}

Do kropelki badanego roztworu umieszczonego na szkiełku przedmiotowym dodaj kroplę 5% roztworu kwasu sulfosalicylowego. Jeżeli badana próbka cieczy zawiera kationy Fe^{3+}, wówczas pojawi się natychmiast czerwono-fioletowe zabarwienie. Reakcję kwasu sulfosalicylowego z jonami Fe^{3+} i tworzenie się soli kompleksowej możemy zapisać tak:



Ale uwaga: związki żelaza dają kationy Fe^{2+} i Fe^{3+}. Opisana reakcja zachodzi tylko z kationami Fe^{3+}. Jeżeli więc nie chcemy „zgubić" kationów Fe^{2+}, czyli gdy zależy nam na wykryciu żelaza pod każdą postacią, to do badanej próbki cieczy trzeba dodać nadsiarczan potasu. Po prostu, do naszej kropli na szkiełku przedmiotowym wkładasz mały kryształek nadsiarczanu potasu, $K_2S_2O_8$. Po utlenieniu Fe^{2+} do Fe^{3+} postępujesz już tak jak poprzednio.
Musisz tylko pamiętać, że w opisany sposób można wykryć jony Fe^{3+} tylko w przypadku, gdy w badanej substancji nie występują jony tytanu, Ti^{4+}.

Aniony I^-

Na szkiełko przedmiotowe nanosisz rzędem po jednej kropli:
a) cieczy badanej,
b) wodnego roztworu skrobii,
c) roztworu wody chlorowej lub chloraminy T.

Cieniutką bagietką robisz mostki, aby ciecze ze sobą mogły reagować. I oto, jeżeli badana próbka zawierała aniony I^-, wtedy środkowa kropla, b), przybierze barwę niebieską. Dzieje się tak dlatego, że woda chlorowa lub chloramina utleniają jony I^- do jodu atomowego:

$$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2\downarrow.$$

Wydzielony jod atomowy natychmiast reaguje ze skrobią, dając barwę niebieską.

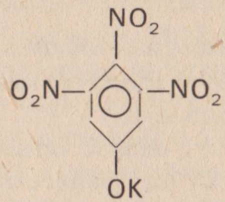
A oto jeszcze inna reakcja charakterystyczna dla anionów I^-. Łączysz na szkiełku przedmiotowym kroplę roztworu badanego i roztworu azotanu srebra, $AgNO_3$. Tworzy się teraz żółty osad AgI, nierozpuszczalny w HNO_3 i NH_3 aq.

$$KI + AgNO_3 \rightarrow KNO_3 + AgI\downarrow.$$

Kationy K^+

Na szkiełku przedmiotowym umieść maleńkie ziarenko kwasu pikrynowego. Nastaw mikroskop na ostrość i dokładnie oglądaj kształt kryształów kwasu pikrynowego. Następnie na grudkę kwasu pikrynowego nanieś kroplę badanego roztworu soli potasu. Teraz szkiełko przedmiotowe trzeba lekko ogrzać. Najprościej jest to zrobić, umieszczając pod szkiełkiem kawałek metalu ogrzanego

wcześniej w wodzie do temp. 50—60°C. Po niewielkim podniesieniu temperatury zaobserwujesz w polu widzenia tworzenie się charakterystycznych długich, o kształcie lancetowatym, kryształów pikrynianu potasu. Barwa tych kryształów jest ciemnożółta. Zarówno kształt jak i barwa są tak znamienne, że kto raz w życiu zobaczy kryształy pikrynianu potasu, ten je na zawsze zapamięta i w przyszłości z łatwością rozpozna. A oto i wzór pikrynianiu potasu:



Kationy Mg^{2+}

a) Roztwory, w których chcesz wykryć jony Mg^{2+}, trzeba lekko zakwasić kwasem solnym, HCl. Jedną kropelkę takiego roztworu nałóż na szkiełko przedmiotowe i wprowadź do niej mały kryształek fosforanu dwusodowego, Na_2HPO_4. Całość musisz ogrzewać, podobnie jak poprzednio, przez parę minut. Po ogrzaniu, do mieszaniny dodaj kroplę wody amoniakalnej, NH_3 aq. i obserwuj pod mikroskopem. Zaczną się tworzyć bezbarwne krzewiaste kryształy fosforanu magnezowo-amonowego o specjalnym kształcie litery X.
Związek ten powstaje w myśl reakcji:

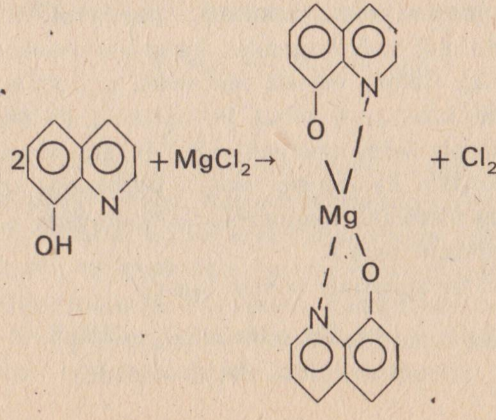
$$MgCl_2 + NH_4OH + Na_2HPO_4 + 5H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + 2NaCl$$

b) Na szkiełku przedmiotowym umieść 3 krople badanego roztworu i dodaj 2 krople wody amoniakalnej, a po dokładnym wymieszaniu (strąci się wtedy osad $Mg(OH)_2$), dodaj, również 2 krople roztworu odczynnika, którym jest czerń eriochromowa T, $C_{20}H_{13}O_7N_3S$. Odczynnik ten, roztwór wskaźnika, otrzymujemy rozpuszczając 0,5 g czerni eriochromowej T w 10 cm^3 wody amoniakalnej, po czym całość dopełniamy do objętości 100 cm^3 alkoholem etylowym.

Jeżeli badana substancja zawierała jony Mg^{2+}, to po dodaniu roztworu czerni eriochromowej całość zabarwi się na kolor czerwonego wina.

c) Z kolei metoda, którą teraz Ci opiszę, wykorzystuje jako wskaźnik dobrze Ci już znaną oksynę, czyli 8-hydroksychinolinę. Tu chcę tylko jeszcze dodać, że oksyna jest stosunkowo łatwo dostępna, bo stanowi główny składnik lekarstwa chinozol.

Reakcję oksyny z solami magnezu zapisać możesz tak:



Do 4 kropli badanego roztworu dodaj 3 krople wody amoniakalnej i całość wymieszaj. Wytrącony osad wodorotlenku magnezowego, $Mg(OH)_2$, rozpuść dodając 1—2 krople roztworu chlorku amonu, NH_4Cl. Gdy to już nastąpi, dodajesz 1—2 krople 5% alkoholowego roztworu oksyny. Jeżeli badana próbka zawiera jony Mg^{2+}, wytrąca się zielonożółty osad.

Kationy Ba^{2+}

a) Na szkiełko przedmiotowe nanosisz jedna na drugą, dwie krople badanego roztworu. Obok nanosisz jedną kroplę 0,1% wodnego roztworu rodizonianu sodu, $Na_2C_6O_6$. Wyciągniętym, a więc cienkim końcem bagietki łączysz krople. Po około 1 minucie ciecz w kanaliku łącznikowym oraz duża podwójna kropla badanej cieczy zabarwią się na czerwono. Barwę tę wywołuje utworzony rodizonian baru, BaC_6O_6.
Chcę tu dodać jeszcze jeden ważny szczegół. Otóż czerwony rodizonian baru, po dodaniu kropli 1N HCl nie zmienia barwy. Jak niedługo się przekonasz, jest to szczegół bardzo istotny.

b) Do kropli badanego roztworu na szkiełku przedmiotowym dodajesz kroplę 2% wodnego roztworu dwuchromianu potasu, $K_2Cr_2O_7$. Po chwili zauważysz wytrącanie się żółtawego, bardzo drobnokrystalicznego osadu chromianu barowego, $BaCrO_4$. Powstaje on w myśl równania:

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2HCl$$

Ponieważ chromian barowy jest rozpuszczalny w HCl i

HNO_3, a właśnie HCl powstaje w wyniku reakcji, aby więc wytrącanie się $BaCrO_4$ było całkowite, dodaj 1 kroplę roztworu octanu sodu CH_3COONa. Związek ten neutralizuje HCl, a tym samym ustaje reakcja częściowego rozpuszczania się $BaCrO_4$.

ationy Sr^{2+}

Jony Sr^{2+} dają ciemnobrunatny osad z rodizonianem sodu, $Na_2C_6O_6$. Sposób przeprowadzenia reakcji jest taki sam, jak przy wykrywaniu baru. Przypomnijmy, że barwa rodizonianu baru jest czerwona, a rodizonianu strontu — brunatna. Dalej rodizonian baru pod wpływem działania HCl barwy nie zmienia, a jego krewniak rodizonian strontu pod wpływem HCl natychmiast się odbarwia.

Wspominam o tych szczegółach po to, aby umożliwić Ci rozróżnienie związków baru od związków strontu. I jeszcze jeden charakterystyczny szczegół. W przeciwieństwie do związków baru, związki strontu nie dają osadu z roztworem dwuchromianu potasu.

Kationy Mn^{2+}

Do kropli badanego roztworu na szkiełku przedmiotowym dodaj kryształek kwaśnego szczawianu potasu.

Zaobserwujesz tworzenie się krystalicznych gwiazdek, najczęściej sześcioramiennych. Tworzy je powstający związek, a jest nim szczawian manganowo-potasowy. Znamy jeszcze i inny sposób identyfikacji kationów Mn^{2+}. Na szkiełku umieszczasz pasek bibuły i zwilżasz go kroplą badanego roztworu. Następnie nanosisz 2 krople wodnego roztworu NaOH lub KOH, a po 2 minutach jedną kroplę

benzydyny w kwasie octowym. Jeżeli badana ciecz zawierała kationy Mn^{2+}, wówczas bibuła zabarwi się na niebiesko.

Kationy Na^+

Niewiele znamy reakcji umożliwiających wykrycie na drodze mikrokrystlicznej kationów Na^+. Opiszę tu więc jedyną możliwą do przeprowadzenia.

Niestety, koniecznymi odczynnikami są:

a) nasycony roztwór octanu cynku, w 1N kwasie octowym,

b) nasycony roztwór octanu uranylu, w 1N kwasie octowym.

Oba roztwory mieszasz 1 : 1.

Kroplę badanej cieczy nanosisz na szkiełko przedmiotowe, po czym obok umieszczasz kroplę opisanej powyżej mieszaniny octanów. Po połączeniu kropli, jeżeli preparat zawierał jony Na^+, tworzą się żółte kryształy. Mają one postać kryształów jednoskośnych lub bliźniaczych ośmiościennych, przylegających do siebie dłuższymi bokami.

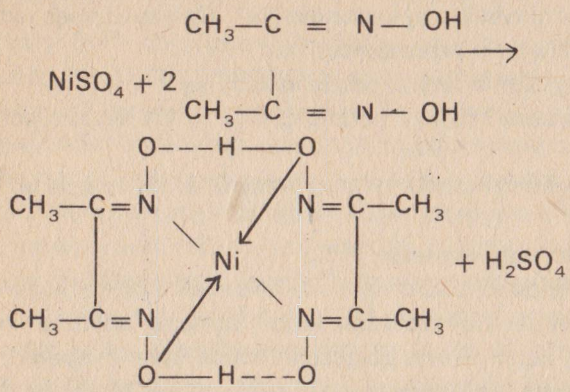
Powstający związek ma skład dosyć skomplikowany:

$$3UO_2(CH_3COO)_2 \cdot Zn(CH_3COO)_2 \cdot CH_3COONa \cdot 9H_2O.$$

Kationy Ni^{2+}

Do kropli badanego roztworu, umieszczonej na szkiełku przedmiotowym dodaj kroplę rozcieńczonego amoniaku, a następnie wprowadź kryształek dwumetyloglioksymu. Po lekkim ogrzaniu całości powstają wyraźne dwubarwne pęki igiełek czerwonofioletowych i brązowych.

Jeżeli reakcję wykonasz z roztworami stężonymi, wtedy tworzące się iglaste kryształki są tak ze sobą gęsto przemieszane, że aż cały osad wydaje się bezpostaciowy. Dlatego lepiej jest pracować z roztworami rozcieńczonymi. Warto tej ciekawej reakcji poświęcić nieco więcej uwagi. Zacznijmy od dosyć trudnego równania:



A oto jeszcze jedna próba. Na bibułę nanosisz kroplę roztworu fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4 i na nią kroplę roztworu badanego. Utworzoną plamkę przez minutę trzymasz nad parami amoniaku, po czym dodajesz kroplę dwumetyloglioksymu. W obecności niklu powstaje czerwony pierścień. Fosforan dwusodowy dodaje się w celu strącenia jonów przeszkadzających w wykryciu niklu, np. jonów Fe^{2+}. Reakcję tę możesz przeprowadzić również w probówce metodą półmikroanalityczną. Musisz wtedy pamiętać, że jony Fe^{2+} z dwumetylodioksymem także dają roztwór o barwie ceglastoczerwonej. W przypadku obecności soli żelazawych do roztworu dodaje się amoniaku i

wody utlenionej, wtedy jon żelaza dwuwartościowego utlenia się do trójwartościowego Fe^{3+} i strąca w postaci $Fe(OH)_3$ — i w ten sposób usuwamy go ze środowiska reakcji. Opisana reakcja jest bardzo czuła, minimalna wykrywalna ilość niklu wynosi 0,16 μg w roztworze o stężeniu 1 : 300 000.

Kationy Pb^{2+}

a) Do kropli badanego roztworu, naniesionej na szkiełko przedmiotowe, wprowadź kropelkę roztworu chinosolu. Po paru minutach tworzą się silnie załamujące światło kryształki o kształcie litery X.

b) Na szkiełko przedmiotowe nanosisz obok siebie: kroplę roztworu badanego i kroplę jodku potasu, KI. Wyciągniętym końcem bagietki łączysz krople i obserwujesz tworzenie się żółtych, mieniących, płatkowatych kryształków jodku ołowianego:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2KNO_3.$$

A teraz koniecznie musisz prześledzić, co się stanie, gdy dodasz jeszcze jedną kropelkę KI. I tu zaskoczenie. Oto żółte kryształki znikną. Po prostu PbI_2 jest rozpuszczalny w nadmiarze KI. Niechże to więc będzie dla Ciebie przestrogą, bo gdzie jak gdzie, ale w chemii, a zwłaszcza analityce, też sprawdza się przysłowie, że: co za dużo, to nie zdrowo.

Kationy Sb^{3+}

a) Na szkiełko przedmiotowe nanieś kroplę badanej cieczy, po czym dodaj kroplę roztworu urotropiny. Wytrącają się regularne kryształki w formie ośmiościanów.

b) Na szkiełko nanieś tuż obok siebie 2 krople badanego preparatu. Łączysz je tak, aby powstała podwójna podłużna kropla. I teraz do tak otrzymanej kropli wprowadzasz cienki, oczyszczony papierem ściernym, drucik stalowy. Po paru minutach ciecz zmętnieje i obserwujesz w niej ciemny osad. Jest to metaliczny antymon zredukowany żelazem:

$$2SbCl_3 + 3Fe \rightarrow 3FeCl_2 + 2Sb\downarrow.$$

Kationy Zn^{2+}

Do dwu kropli badanego roztworu na szkiełku przedmiotowym dodaj jedną kroplę roztworu NaOH i 2 krople ditizonu (dwufenylotiokarbazon). Po wymieszaniu, w przypadku gdy w próbce były kationy Zn^{2+}, pojawi się czerwone zabarwienie.

Identyfikacja kwasów organicznych

Identyfikację ważniejszych kwasów organicznych możesz z powodzeniem wykonać również metodą reakcji mikrokrystalicznych. Dlatego też przeprowadzasz je w znany Ci już dobrze sposób na szkiełkach przedmiotowych.

Kwas octowy
Dodajesz 2% wodny roztwór $AgNO_3$ i obserwujesz powstawanie bezbarwnych krystalicznych sześcioboków.

Kwas masłowy
Dodajesz 2% wodny roztwór $Hg(NO_3)_2$ i obserwujesz powstawanie krystalicznych pęczków cienkich igieł.

Kwas mlekowy

Dodajesz 2% wodny roztwór $Co(NO_3)_2$ i obserwujesz powstawanie krystalicznych pęczków czerwonych igieł.

Kwas szczawiowy

Dodajesz 2% wodny roztwór $AgNO_3$ i obserwujesz powstawanie długich bezbarwnych sześciobocznych pałeczek.

Kwas winowy

Dodajesz 2% wodny roztwór KNO_3 i obserwujesz powstawanie bezbarwnych kwadratowych tabliczek.

Kwas cytrynowy

Dodajesz 2% wodne roztwory:

a) $Bi(NO_3)_3$

b) HNO_3

i obserwujesz powstawanie kryształów bezbarwnych, soczewkowatych.

Kwas galusowy

Dodajesz 2% wodny roztwór kwasu octowego i obserwujesz powstawanie pęczków krystalicznych igieł.



SUSZENIE, ODWADNIANIE I ŚRODKI SUSZĄCE

W naszej codziennej pracy laboratoryjnej suszenie jest czynnością często wykonywaną. Pół biedy, gdy potrzebujemy wysuszyć metaliczny osad lub trwałe kryształy. W takich przypadkach umieszczenie preperatu w ciepłej suszarce czy piekarniku doskonale zdaje egzamin praktyczny. Znacznie jest jednak trudniej, gdy kandydatami do suszenia są kryształy nietrwałe, ciecze czy gazy. W takich przypadkach proste przyrządy jak palnik, suszarka czy piekarnik, zawodzą.

Substancje higroskopijne

Tak więc takie ciała stałe jak większość metali, np. Fe, Cu, Ag, Zn oraz takie związki, które są trudno w wodzie rozpuszczalne, a więc np. $BaSO_4$, $CaSO_4$, AgCl czy $CaCO_3$, suszyć

można w temperaturze 60—80°C w piekarniku. Substancje te raz wysuszone, jeżeli nie zostaną powiedzmy zwyczajnie, zalane wodą, pozostają już zawsze suche.

Są jednak sole, które wystawione na działanie powietrza atmosferycznego (i to nawet powietrza w pomieszczeniach zamkniętych) powoli zaczynają się wręcz rozpływać. Do związków łatwo rozpływających się w temperaturze otoczenia należą LiCl, $CaCl_2$, $FeCl_3$, $LiNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ czy $Ca(NO_3)_2$. A więc suszenie tych związków na powietrzu jest całkowicie niemożliwe, a co gorsze — wysuszone w inny sposób, skoro tylko zetkną się dłużej z powietrzem, znów się rozpływają.

— No dobrze, ale na czym to właściwie polega, to rozpływanie się soli? — pytasz się mnie.

Na pochłanianiu wody z powietrza. ***O ciałach takich, które łatwo i chętnie chłoną wilgoć z powietrza, mówimy że są higroskopijne.***

Wykonaj takie doświadczenie:

W temperaturze około 150°C, a więc w piekarniku, wysusz 10—15 g drobno sproszkowanego siarczanu miedziowego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lub chlorku kobaltawego $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Zwróć proszę uwagę na wzory i barwy tych związków:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — niebieski
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ — czerwony.

Tak więc jeden i drugi związek zawiera cząsteczki wody, tzw. krystalizacyjnej*). Po wygrzaniu w temperaturze 150°C przez

*) O różnych rodzajach wody zawartej w ciałach stałych dowiesz się bliżej w tym rozdziale



około 2 godziny, barwa obu związków zmieni się. I tak, siarczan miedziowy stopniowo zblednie, aż wreszcie zamieni się w biały proszek, natomiast czerwony chlorek kobaltowy stanie się niebieski.

Zestaw znowu wzory Twoich związków i ich barwy:

$CuSO_4$	biały
$CoCl_2 \cdot H_2O$	niebieski.

Płynie stąd wniosek, że zmiany barwy użytych do doświadczenia związków, połączone są ze zmianami ilości wody krystalizacyjnej w ich cząsteczkach.

A teraz biały $CuSO_4$ i niebieski $CoCl_2 \cdot H_2O$ rozsyp cienką warstewką na bibule i pozostaw tak przez kilka godzin z dala od pieca czy grzejników centralnego ogrzewania.

I oto dawne barwy powrócą same, to znaczy siarczan miedziowy stanie się niebieski, a chlorek kobaltawy — czerwony. Na pytanie, dlaczego tak się stało, odpowiedź jest prosta. — Oba Twoje związki po wysuszeniu łatwo i chętnie pochłaniają wilgoć z powietrza.

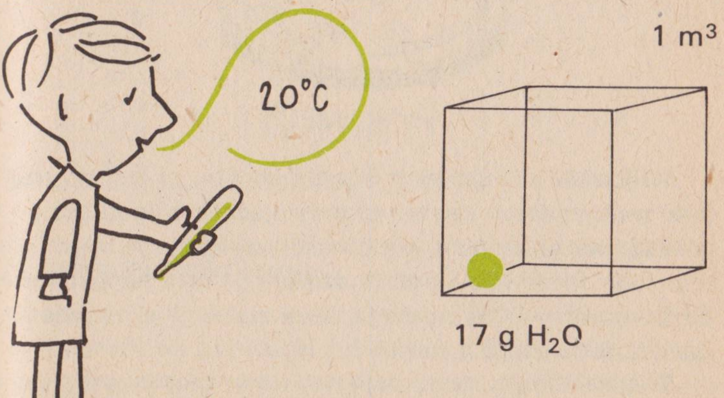
Wilgotność względna i bezwzględna

— No dobrze — interesujesz się — ale czy tej wilgoci jest aż tak dużo w powietrzu?

Owszem, sporo, z tym że ilość pary wodnej znajdującej się w powietrzu, zależy w pierwszym rzędzie od temperatury powietrza. Podobnie jak ciecz, w której w danej temperaturze nie może się już więcej rozpuścić określonej substancji, nazywamy roztworem nasyconym, tak też i powietrze w pewnym momencie uzyskuje stan nasycenia parą wodną.

A oto podstawowa tabelka, która Ci pokazuje, ile gramów pary wodnej znajduje się w stanie nasycenia w 1 m^3 powietrza w zależności od temperatury:

temp. °C	0	10	15	20	30	35	40	50
H_2O g	4,8	9,2	13	17	30	39	51	83



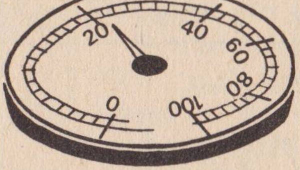
Z tych danych wynika, że w pokojowej temperaturze 1 m^3 powietrza może zawierać do 17 g pary wodnej.

Specjalnie użyłem określenia „może zawierać", bo taka sytuacja zdarza się bardzo rzadko, a więc np. podczas bardzo długotrwałego deszczu. Zwykle powietrze nie osiąga 100% nasycenia parą wodną, lecz 60—80%.

Warto więc abyś zapamiętał dwa określenia wilgotności powietrza. Są to — **wilgotność względna i bezwzględna.**

Wilgotnością bezwzględną określamy ilość gramów H_2O w 1 m^3 powietrza.

Natomiast wilgotność względna, wyrażona w procentach, mówi nam, jaki jest stosunek aktualnej zawartości pary wodnej do zawartości przy stanie nasycenia, w danej temperaturze.



HIGROMETR

Większość popularnych **higrometrów,** to jest przyrządów wskazujących czy też sygnalizujących wilgotność powietrza, wskazuje nam wilgotność względną. A więc jeśli higrometr (oczywiście dobrze działający) przy temperaturze 30°C wskazuje 60%, to wiesz, że aktualnie 1 m^3 powietrza zawiera 60% od 30 g, czyli 18 g H_2O.

Wynika z tego, że w powietrzu jest zawsze wiele pary wodnej, którą substancje, a zwłaszcza te silnie higroskopijne,

mogą łatwo pochłaniać. Wspominaliśmy już, że wiele soli rozpływa się wprost na powietrzu. Świadczy to o ich higroskopijności.

Chcesz się o coś zapytać?

— Tak. Czy istnieje jakaś skala, jakaś gradacja higroskopijności?

Do pewnego stopnia tak. Za miarę tej właściwości możemy uznać wilgotność względną powietrza, przy której dana sól zaczyna się już rozpływać. Przyjmując takie kryterium, możesz pospolite sole ułożyć według następującej kolejności:

wilgotność względna powietrza %	związek już ulegający rozpływaniu się
0,7	$ZnCl_2$
4,5	KOH
5,7	NaOH
30,8	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
32,8	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
42,8	K_2CO_3
60,6	NaBr
64,1	NH_4NO_3
67,9	KI
74,8	$NaNO_3$
75,9	NaCl

O suszeniu praktycznie

Powyższe zestawienie dostarcza Ci wielu praktycznych wskazówek. Na przykład już wiesz, że związków rozpływających się przy wilgotności względnej poniżej 60%, nie można

suszyć na powietrzu, dalej, że należy je po wysuszeniu trzymać w bardzo szczelnie zamykanych naczyniach.

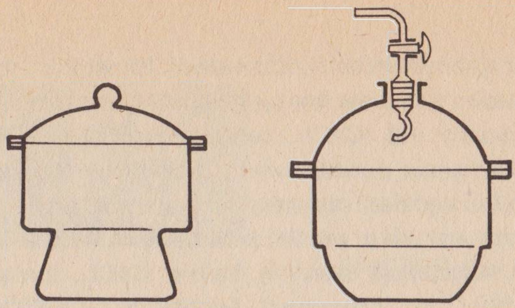
— I jeszcze coś bardzo ważnego — wołasz. — Ciała łatwo rozpuszczające się, a więc łatwo chłonące wilgoć, powinny być dobrymi środkami suszącymi.

Masz racje, są. Z tanich, dostępnych, a więc dlatego też i powszechnie stosowanych środków suszących, trzeba wymienić po pierwsze chlorek wapniowy, $CaCl_2$. Sam wiem, że w tym momencie nasuwa Ci się pytanie, dlaczego nie wymieniłem NaOH i KOH? Przecież one są jeszcze silniej higroskopijne.

Tak, ale równocześnie ich cena jest stosunkowo wysoka, a ponadto nie wolno zapominać o ich nadzwyczaj silnie żrących właściwościach. Dlatego rezygnując nieco z higroskopijności, w naszym domowym laboratorium wolimy stosować $CaCl_2$ jako znacznie tańszy, bezpieczniejszy, i — co także trzeba tu podkreślić — łatwy do regeneracji.

Postarajmy się teraz wspólnie na konkretnym przykładzie zebrać, uporządkować i wykorzystać praktycznie dotychczas zdobyte wiadomości.

Mamy taki oto problem. — Trzeba wysuszyć i przechować jakąkolwiek sól krystaliczną, która ulega rozpłynięciu przy wilgotności względnej powietrza ok. 50%. Zwolennicy prowizorki zaproponują tu suszenie w piekarniku, po czym wsypanie do szczelnie zamykanego naczynia. Tak, jest to wyjście superprowizoryczne i dlatego na pewno niegodne chemika. Właściwe postępowanie to wykonanie we własnym zakresie czegoś w rodzaju **eksykatora,** czyli naczynia do suszenia. Na rysunku, który dla Ciebie przygotowałem, oglądasz dwa rodzaje eksykatorów używanych w laboratoriach chemicznych.



eksykatory

Jak widzisz, eksykatory są to duże dwudzielne naczynia szklane łączone szlifem. W części dolnej znajduje się porcelanowa półeczka, na którą kładzie się suszony preparat. Natomiast pod półką na dnie umieszczony jest preparat suszący. Część górną eksykatora stanowi pokrywa z gałką jako uchwytem. Górna krawędź części dolnej eksykatora oraz dolna krawędź pokrywy są szlifowane, dzięki czemu, po lekkim natłuszczeniu wazeliną, dokładnie do siebie przylegają. Tak zamknięty eksykator jest zupełnie hermetyczny, a umieszczony w nim preparat nie styka się z powietrzem z zewnątrz.

Eksykator lewy (oznaczony literą a) nazwany jest próżniowym i ma dodatkowo boczny tubus. W korku tubusa osadzona jest rurka szklana z korkiem. Przez rurkę tę wypompowuje się z eksykatora powietrze i dopuszcza je do wnętrza przed otwarciem. Dzięki takiej możliwości wypompowania powietrza z eksykatora, usuwana jest wilgoć, a tym samym środek suszący działa o wiele sprawniej.

Natomiast eksykator prawy (oznaczony literą b) jest to eksykator zwykły, najczęściej używany.

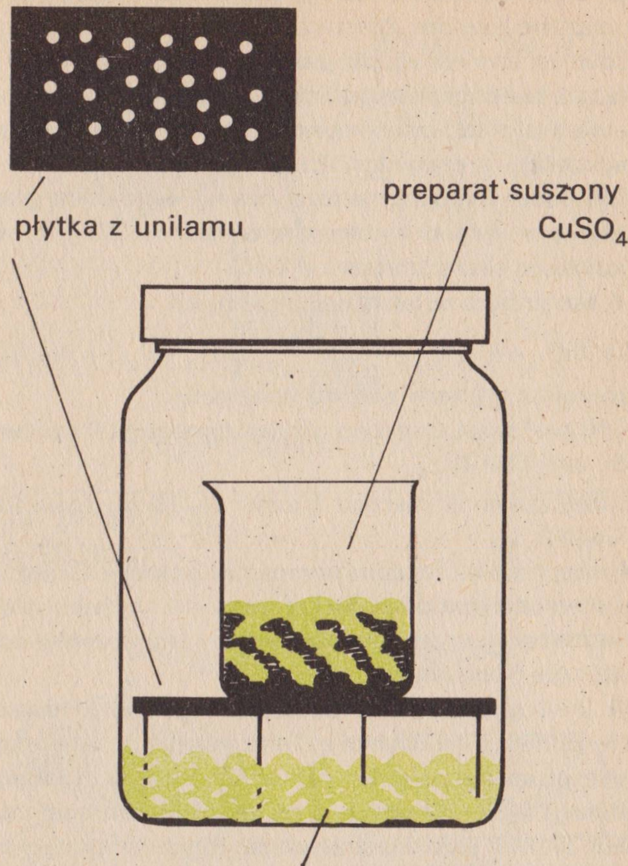
Jeżeli teraz chcesz we własnym zakresie wykonać eksykator, to najlepiej do tego celu nadaje się słoik szklany z szeroką

szyjką, zamykany korkiem szlifowanym. W ostateczności może to być słoik z zamknięciem typu twist. Na dno słoika sypiesz środek suszący, np. $CaCl_2$, następnie na trzech klockach umieszczasz gęsto podziurawioną płytkę np. z unilamu, na której stawiać będziesz otwarte naczynie z suszonym preparatem. Zresztą wszystko widzisz sam na rysunku.

Twoją substancją suszącą będzie $CaCl_2$. Związek ten otrzymywany z roztworów wodnych, daje kryształy $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. W temperaturze około 35°C traci on 4 cząsteczki wody krystalizacyjnej i przechodzi w $CaCl_2\ 2H_2O$. Dopiero ogrzanie do temperatury około 180°C da Ci sól bezwodną $CaCl_2$. Właśnie taki związek jest silnie higroskopijny, czyli łatwo pochłania wilgoć z powietrza.

W celu otrzymania $CaCl_2$ radzę 10 g białego marmuru lub kredy ($CaCO_3$) rozpuścić w 200 cm^3 30% HCl. Otrzymany roztwór $CaCl_2$ wlej do parowniczki i na palniku odparuj do sucha. Teraz suchą masę rozkrusz na granulki, przenieś do piekarnika i susz 2 godziny w temperaturze 200°C. Pamiętaj jednak, że tak otrzymanego bezwodnego $CaCl_2$ nie wolno Ci już teraz trzymać na powietrzu. Musisz go więc wsypać od razu na dno Twego eksykatora lub do małego, szczelnie zamykanego naczynia. $CaCl_2$ tak długo będzie spełniał rolę substancji suszącej, dopóki nie pochłonie tyle wilgoci, aż zacznie się rozpływać. (Pamiętaj — $CaCl_2$ jest w stanie pochłonąć wilgoć w ilości równej 95% swej masy). Gdy to stwierdzisz, trzeba $CaCl_2 \cdot H_2O$ zregenerować, czyli zwyczajnie wysuszyć w temperaturze 200°C tak, aby otrzymać znów $CaCl_2$.

Bardzo dobrym środkiem suszącym jest, nie wymieniony w Twojej tabelce, żel krzemionkowy, czyli tzw. silikażel (spotyka się również i inną pisownię — silicagel). Związek ten,


płytka z unilamu
preparat suszony
$CuSO_4$
preparat suszący $CaCl_2$

dający się łatwo otrzymać ze szkła wodnego, bywa zabarwiany związkami kobaltu. Zadaniem związków kobaltu jest sygnalizowanie swą barwą, jaki jest aktualny stan nasycenia wilgocią żelu krzemionkowego. I tak, zaraz po regeneracji, a więc zupełnie suchy żel krzemionkowy, jest niebieski, a wymagający regeneracji — czerwony. Żel krzemionkowy, nawet w stanie nasycenia wilgocią, nie rozpływa się. Jego dolna granica pochłaniania wilgoci z powietrza wynosi ok. 20 g/m^3, czyli jest on nieco skuteczniejszy od $CaCl_2$.

A oto przepis na otrzymanie silikażelu

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + nH_2O \rightarrow H_2SiO_3 \cdot nH_2O + Na_2SO_4$$

Przygotujesz najpierw osobno 2 roztwory:

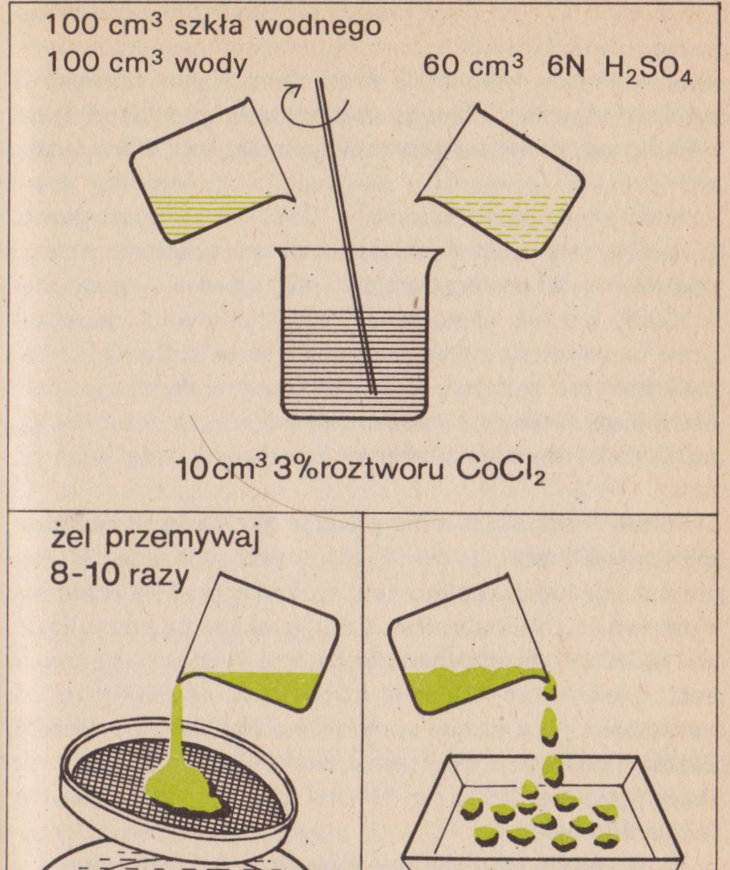
— 100 cm^3 szkła wodnego rozcieńczonego 100 cm^3 wody,
— 60 cm^3 $6Na_2SO_4$.

Do dużej zlewki odmierzasz 10 cm^3 1—3% roztworu $CoCl_2$ lub $Co(NO_3)_2$.

Następnie musisz kogoś poprosić do pomocy. Chodzi o to, żeby równocześnie do zlewki ze związkami kobaltu wlewać oba roztwory, sporządzone poprzednio i jednocześnie całość energicznie mieszać.

W 2—3 godziny po wymieszaniu roztworów zawartość zlewki zetnie się na galaretkę. Teraz galaretę tę musisz przetłoczyć przez cedzak o dużych oczkach (∅ 3—5 mm) do miednicy z wodą. Chodzi tu o to, aby żel rozdrobnić i w ten sposób ułatwić jego płukanie wodą. Rozdrobniony żel przemywaj wodą 8—10 razy, co ma na celu wymycie Na_2SO_4 i resztek H_2SO_4.

Przemyty żel umieść na blasze i susz w temperaturze 110°C. I tu uwaga: temperaturę trzeba podnosić stopniowo


100 cm3 szkła wodnego
100 cm3 wody
60 cm3 6N H2SO4
10cm3 3%roztworu CoCl2
żel przemywaj
8-10 razy
susz w temp.110°C

i nie wolno Ci jest przekroczyć 120°C. Żel krzemionkowy suszony za szybko lub w zbyt wysokiej temperaturze, rozsypuje się na mało przydatny proszek. A nam przecież zależy na otrzymaniu go w postaci grudek wielkości grochu. W takiej właśnie postaci żel jest najodpowiedniejszy do celów suszenia.

Masz już preparaty suszące — $CaCl_2$ i żel krzemionkowy. Dokonamy teraz kontroli ich działania w eksykatorze własnej produkcji. Na dno wsyp porcję 15—20 g świeżo wysuszonego $CaCl_2$ lub tyle samo żelu, a na dziurkowanej półeczce ustaw parowniczkę z wysuszonym do białości $CuSO_4$. Jeżeli eksykator jest szczelny, a środek suszący skuteczny, czyli utrzymujący wewnątrz bardzo niską wilgotność, nasz $CuSO_4$ może leżeć tygodniami, a barwa jego będzie nadal śnieżnobiała.

A teraz, korzystając z danych o rozpływaniu się poszczególnych soli, radzę wykonaj próby porównawcze. A więc jedną porcję higroskopijnej soli, np. $ZnCl_2$ czy NaOH postaw w parowniczce na powietrzu, a drugą taką samą porcję $ZnCl_2$ czy NaOH umieść w Twoim eksykatorze. Następnie porównaj czas, w jakim sole te ulegną rozpłynięciu na powietrzu i w eksykatorze, no a przede wszystkim odpowiedz na pytanie, dlaczego pomimo umieszczenia w eksykatorze dochodzi do rozpłynięcia się $ZnCl_2$ czy NaOH? Bardzo jestem ciekawy Twojej odpowiedzi.

— Dzieje się tak dlatego — mówisz pewnym głosem — że $ZnCl_2$ i NaOH są silniej higroskopijne od $CaCl_2$. Po prostu powietrze osuszone przez $CaCl_2$ jest dla $ZnCl_2$ i NaOH jeszcze o wiele za mokre.

Brawo, za tę odpowiedź masz u mnie 5.

O suszeniu i odwadnianiu ogólnie

Znasz już zachowanie się różnych związków w powietrzu zawierającym parę wodną. Wiesz, ile pary wodnej może zawierać powietrze w określonej temperaturze, a także zawarłeś bliższą znajomość z substancjami stosowanymi do suszenia ciał stałych.
Mówiąc o suszeniu mam na myśli usuwanie z ciał stałych, z cieczy i z gazów większych bądź mniejszych ilości wody lub pary wodnej.

Teraz przyszła kolej na suszenie cieczy i gazów.
Fakt, że gazy zawierają parę wodną nie dziwi Cię, zwłaszcza po doświadczeniach z powietrzem i omówieniu pojęć wilgotności względnej i bezwzględnej. Natomiast pewnych komentarzy wymaga sprawa zawartości wody w cieczach.

Z dużym uproszczeniem wszystkie ciecze, zarówno stanowiące połączenia organiczne, jak i nieorganiczne, możemy podzielić na dwie grupy:

1. — mieszające się z wodą,
2. — niemieszające się z wodą.

Do grupy pierwszej m.in. należą:
- kwasy nieorganiczne, jak HCl, HBr, HF, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4,

a ze związków organicznych:
- niższe alkohole, np. metylowy i etylowy,
- niższe ketony, a więc aceton,
- hydrazyna, pirydyna,
- niższe aldehydy, np. formaldehyd.

Wymienione związki mieszają się w każdej proporcji z wodą.

Z kolei grupa druga związków niemieszających się z wodą, to między innymi

— rtęć, brom,

a ze związków organicznych:

— benzen, toluen,
— wyższe alkohole,
— estry,
— wyższe ketony,
— wyższe aldehydy.

To, że przedstawiciele wymienionej grupy w praktyce z wodą się nie mieszają, nie oznacza wcale, że są w niej całkowicie nierozpuszczalne. Jak wiesz, brom z wodą się nie miesza, ale już minimalne ilości tego pierwiastka rozpuszczone w wodzie nadają jej charakterystyczną czerwoną barwę. Podobnie jest i ze związkami organicznymi. Skoro więc każda z wymienionych cieczy rozpuszcza się nieznacznie w wodzie, to i odwrotnie, musimy się spodziewać, że i woda będzie w nich rozpuszczana. Dlatego właśnie chemik musi umieć suszyć, bądź też odwadniać ciecze.

— A czym się różni suszenie od odwadniania? — pytasz.

Pomiędzy suszeniem a odwadnianiem cieczy nie ma bliżej określonych różnic jakościowych, jest tylko kwestia ilościowa. Spróbujmy roboczo przyjąć taki podział:

— odwadnianie, to usuwanie wody z cieczy mieszających się z wodą. Stąd odwadniać (zatężać) będziesz roztwory kwasów, alkohol etylowy, aceton;
— suszenie natomiast dotyczy usuwania resztek wody, a więc rzędu 0,1—2%, zawartej w cieczach, i to w cieczach z wodą się nie mieszających. Jednym słowem suszyć będziemy np. rtęć, benzen, wyższe alkohole.

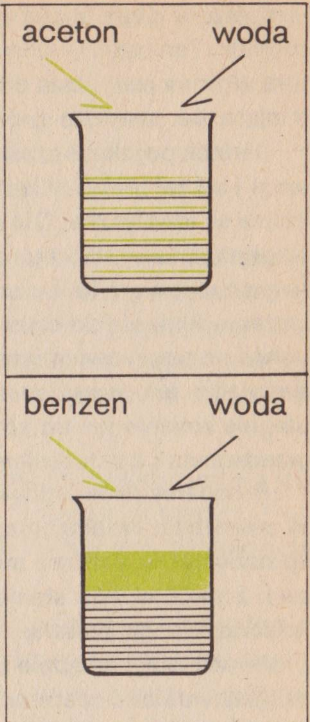
Od razu zasypujesz mnie wątpliwościami:

— A jak usuwa się resztki wody z cieczy nie mieszających się z wodą?

— I jak usuwa się wodę, jej duże ilości, w przypadku cieczy nie mieszających się z wodą?

Zacznę od przypadku drugiego. Gdy masz w naczyniu np. benzen i wodę w ilości 1 : 1, to ponieważ ciecze te się nie mieszają, zaczynasz od ich rozdzielenia przelewając do rozdzielacza. Dopiero teraz, gdy masz benzen oddzielony od wody, możesz przystąpić do jego suszenia.

Natomiast resztki wody z cieczy mieszających się z nią usuwasz przez odwodnienie metodami fizycznymi lub chemicznymi.



Zaczynamy od odwadniania

Zdawałoby się, że najprostszym sposobem odwadniania np. roztworów kwasów, czy alkoholi, jest ich destylacja. Praktyka wykazuje, że metoda destylacji daje tylko ograniczone rezultaty. Mianowicie w pierwszej fazie destylacji, gdy wody

jest jeszcze dużo, z kolby uchodzi woda, albo odwadniany produkt. Ten ostatni uchodzi w przypadku, gdy jego temperatura wrzenia jest niższa od temperatury wrzenia wody, co ma miejsce po pierwsze przy destylacji acetonu czy alkoholu.

Jednak po jakimś czasie wytwarza się stan pewnej równowagi i od tej chwili skład uchodzących par i skład cieczy w kolbie są identyczne. Dla przykładu — gdy odwadniasz 50% alkohol etylowy, którego temperatura wrzenia wynosi 78°C, to początkowo z kolby uchodzą pary alkoholu. Gdy jednak stężenie alkoholu dojdzie już do 95%, wtedy z kolby zaczynają uchodzić pary zawierające 95% alkoholu i 5% wody. Dalsza destylacja jest więc już niecelowa, bo skład roztworu nie ulegnie zmianie już do końca procesu. Podobnie sprawa się przedstawia i z zatężaniem roztworów wielu kwasów.

Przejdźmy teraz jednak do doświadczenia.

W piekarniku w temperaturze ponad 150°C wysusz drobnosproszkowany siarczan miedziowy, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Gdy proszek z niebieskiego stanie się już zupełnie biały, po ćwierć łyżeczki takiego proszku wsyp do dwu probówek. Do jednej probówki wlej następnie 5—8 cm^3 alkoholu etylowego, a do drugiej tyle samo acetonu. Wyloty probówek zamykaj kolejno palcem, a ich zawartość długo i energicznie wstrząsaj. Po 5 minutach wstrząsania, probówki ustaw pionowo, a gdy osady opadną na dno, skontroluj ich barwę. Czynność tę najlepiej jest wykonać na tle arkusza białego papieru.

Z łatwością stwierdzisz, że siarczan miedziowy w probówce z alkoholem etylowym wyraźnie zniebieszczał, a barwa siarczanu miedziowego, znajdującego się w probówce z acetonem, jest prawie niezmieniona.

O czym to świadczy?

— O różnicy zawartości wody w alkoholu etylowym i acetonie — odpowiadasz.

Tak, masz rację.

Środki suszące i odwadniające

Co prawda istnieje wiele związków łatwo i chętnie reagujących z wodą, ale w przypadku suszenia czy odwadniania możemy posługiwać się tylko takimi, które odznaczają się odczynem obojętnym i z suszoną cieczą nie reagują chemicznie. Dlatego też w praktyce do Twej dyspozycji stoją tylko następujące związki:

— **chlorek wapniowy, $CaCl_2$.** Jest on najtańszym, ale też chyba i najwolniej działającym środkiem suszącym. Ponadto tworzy związki addycyjne z ketonami, aldehydami i estrami;

— **siarczan magnezowy, $MgSO_4$.** Odznacza się odczynem obojętnym i ze związkami organicznymi nie reaguje. Wodę pochłania bardzo szybko i to w dużych ilościach, przechodząc w sól uwodnioną — $MgSO_4 \cdot 12H_2O$. A więc 140 g siarczanu magnezowego może pochłonąć ponad 200 g wody. Sól uwodnioną łatwo można zregenerować przez ogrzanie do temperatury ok. 150°C;

— **siarczan sodu, Na_2SO_4.** Środek suszący o odczynie obojętnym. Jego szybkość pochłaniania wody jest bardzo mała, za to jej ilość — znaczna. W maksymalnym stopniu uwodnienia otrzymuje się $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Czyli 102 g Na_2SO_4 może pochłonąć ok. 180 g H_2O;

— **siarczan wapniowy, $CaSO_4$**. Środek suszący szybko, wprost gwałtownie pochłaniający wodę, o odczynie obojętnym. Nie reaguje praktycznie biorąc z żadnymi związkami organicznymi. Bardzo szybkie i energiczne pochłanianie wody okupione jest małą jej ilością. W stanie uwodnienia siarczan wapniowy przechodzi w $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Oznacza to, że 100 g bezwodnego $CaSO_4$ jest w stanie pochłonąć tylko około 30 g wody. Temperatura regeneracji $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ jest wysoka i wynosi 230—240°C. Pomimo zdolności wiązania tak małej ilości wody, bezwodny $CaSO_4$ jest stosowany chętnie i często tam, gdzie środek suszący musi być nierozpuszczalny w wodzie oraz nie może reagować ze związkami organicznymi;

— **tlenek wapniowy, CaO,** zwany popularnie wapnem palonym. Jest to środek suszący stosowany przede wszystkim do odwadniania alkoholu. Pod wpływem reakcji z wodą tlenek wapniowy przechodzi w wodorotlenek wapniowy, $Ca(OH)_2$. Wodę chłonie stosunkowo szybko, lecz w niewielkich ilościach. Uwodniony ma odczyn silnie alkaliczny, co w wielu przypadkach ogranicza jego zastosowanie.

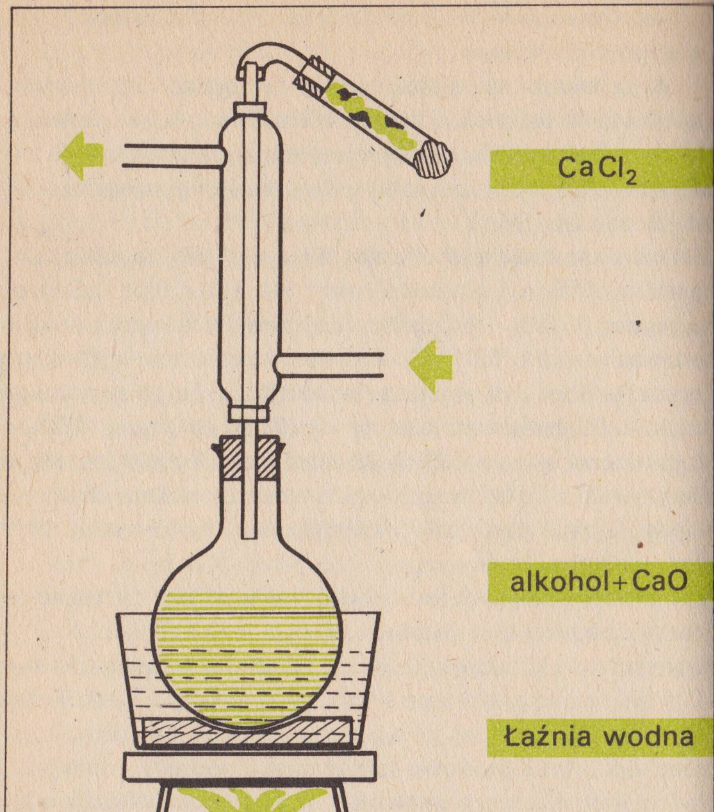
Odwadnianie alkoholu etylowego

Jest to czynność bardzo często powtarzana w praktyce laboratoryjnej zwłaszcza, gdy przeprowadzasz eksperymenty z preparatyki organicznej. Właśnie do celów syntez organicznych często potrzebny jest tzw. **alkohol absolutny,** czyli odwodniony.

Odwadnianie alkoholu możesz przeprowadzić metodą fizyczną lub chemiczną.

Metoda fizyczna polega na dodaniu do alkoholu etylowego 10—20% benzenu i przedestylowania całej mieszaniny. Dodanie benzenu do alkoholu etylowego, który zwykle zawiera 5—10% wody, powoduje utworzenie się nowej mieszaniny woda-benzen.
Ciekawą własnością tej mieszaniny jest jej bardzo niska temperatura wrzenia. I tak, temperatura wrzenia czystego benzenu wynosi 80°C, natomiast mieszaniny 30% wody + 70% benzenu — tylko 69°C. Skoro więc do alkoholu etylowego dodasz benzen i przystąpisz do destylacji, to jako pierwsza opuści kolbkę mieszanina par wody (30%) i benzenu (70%) o temperaturze wrzenia 69°C. Mieszanina ta będzie tak długo destylowała, aż z kolby ujdzie cała woda zawarta w alkoholu. Wtedy zacznie destylować praktycznie już całkowicie bezwodny alkohol etylowy.

Ten sam skutek, to jest odwodnienie, możesz uzyskać na drodze chemicznego wiązania wody.
W tym celu do kolbki wlej 100 cm^3 alkoholu etylowego i wsyp 10 g świeżo wyprażonego tlenku wapniowego, CaO. Kolbę ustaw na łaźni wodnej, jej wylot zamknij korkiem, przez który przechodzi rurka pionowo ustawionej chłodnicy zwrotnej.
Na tym jednak jeszcze wcale nie koniec montażu Twojej aparatury. — Górny wylot chłodnicy zwrotnej musisz teraz zamknąć suszką, która nie dopuści do przedostania się do kolbki wilgotnego powietrza. Trzeba przecież pamiętać, że odwodniony alkohol bardzo chętnie pochłania wilgoć z powietrza. Aby do tego nie dopuścić, wylot chłodnicy łączysz elastyczną rurką z cylindrycznym naczyńkiem szklanym na-


$CaCl_2$
alkohol+CaO
Łaźnia wodna

pełnionym środkiem suszącym, np. $CaCl_2$. Aby taka suszka działała skutecznie, musisz zapewnić dużą powierzchnię reakcji powietrza ze środkiem suszącym. Dlatego też naczynie napełnione środkiem suszącym powinno mieć długość co najmniej 10 cm.

Gdy cały układ aparatury masz już zmontowany tak, jak na rysunku obok, rozpoczynasz ogrzewanie łaźni wodnej. Po doprowadzeniu zawartości kolbki do wrzenia, stan ten utrzymujesz przez około 1 godzinę. W tym czasie woda zawarta w alkoholu zostanie związana przez tlenek wapniowy, CaO.

Nieco prościej, ale za to nakładem dużej ilości energii kinetycznej, możesz odwodnić alkohol przez 30—40 minutowe wytrząsanie go w zamkniętym naczyniu z tlenkiem wapniowym. Pamiętaj tylko, że tak czy inaczej, odwodniony alkohol musi być przechowywany w całkowicie napełnionych i szczelnie zamykanych naczyniach.

— Szczelne zamykanie rozumiem — zastanawiasz się głośno. — Ale dlaczego ciecz ma być nalana aż po sam korek?

Po to, aby zmniejszyć do minimum powierzchnię zetknięcia odwodnionego alkoholu z powietrzem.

W podobny sposób, to jest przez wytrząsanie ze środkiem suszącym, możesz odwodnić aceton, benzen, kwas octowy.

Co czym suszyć?

Poniższa tablica poleca Ci poszczególne środki suszące do różnych grup związków organicznych:

rodzaje związków organicznych	zalecany środek suszący
alkohole	CaO, $MgSO_4$, $CaSO_4$
chlorowcopochodne alifatyczne i aromatyczne	$CaCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4
etery węglowodory aromatyczne	$CaCl_2$, $CaSO_4$
aldehydy	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$
ketony	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$
kwasy	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$

Z kolei do wykrywania wody w cieczach, oprócz znanego Ci już bezwodnego białego siarczanu miedziowego $CuSO_4$, można stosować również związek jeszcze czulszy, a mianowicie jodoołowian potasu, K_2PbI_4.

Związkiem tym, rozpuszczonym w odwodnionym acetonie, nasyca się paski bibuły. Po wysuszeniu w temperaturze 60—80°C paski takie są bezbarwne. Wprowadzone jednak do cieczy zawierającej nawet ślady wody, stają się natychmiast żółte.

Parę słów o suszeniu gazów

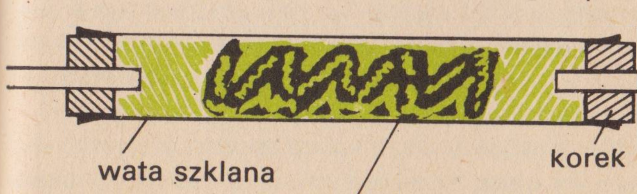
Przy okazji odwadniania alkoholu etylowego zetknąłeś się ze sprawą zabezpieczenia wylotu chłodnicy zwrotnej. Chodziło nam o niedopuszczenie do wnętrza kolby wilgoci zawartej w powietrzu atmosferycznym.

W innych natomiast przypadkach, np. wielu syntez, musimy stosować zupełnie suche gazy. Dotyczy to często tlenu, azotu, dwutlenku węgla czy chloru.

Jak wiesz już z naszej praktyki laboratoryjnej, gazy te z zasady wywiązujemy w wyniku reakcji zachodzących w roztworach, stąd też zawierają one zawsze wodę do stanu nasycenia w danej temperaturze.

Aby gazy osuszyć musimy przepuszczać je przez odpowiednie naczynie wypełnione środkiem suszącym. Z pospolitych i łatwo dostępnych środków polecić Ci mogę znów chlorek wapniowy i żel krzemionkowy. Skuteczność suszenia gazów zależy w dużej mierze od powierzchni reakcji gazów z substancją suszącą. Stąd też płynie praktyczna rada: im szybkość przepływu gazu jest większa, tym dłuższe musi być naczynie z substancją suszącą.

Najprostsze naczynie suszące to rura szklana średnicy 15—30 mm, zatkana po obu końcach korkami, przez które



przechodzą szczelnie osadzone rurki szklane. Bezpośrednio za korkami umieszcza się kłębki waty szklanej. Wnętrze rury, czyli przestrzeń pomiędzy kłębkami waty szklanej, wypełnione jest substancją suszącą. Długość rury zależy od szybkości przepływu suszonego gazu. W przypadku większości syntez laboratoryjnych wymagających osuszonych gazów, długość rury wynosi 20—30 cm. Natomiast gdy suszka ma zabezpieczać tylko jakąś aparaturę przed przedostaniem się do jej wnętrza wilgoci atmosferycznej, czyli gdy praktycznie biorąc nie ma przepływu gazów, długość naczynia ze środkiem suszącym może wynosić tylko ok. 10 cm.

I na tym zakończę ten rozdział. Muszę Ci powiedzieć, że jestem rad z wprowadzenia Cię w jeszcze jeden ciekawy i praktyczny dział techniki laboratoryjnej.



DWIE ZUPEŁNIE RÓŻNE METODY BARWIENIA SZKŁA

Wśród listów, jakie otrzymuję od Ciebie i od Twoich Kolegów, stosunkowo często przewija się pytanie:

— Czym i jak można zabarwić szkło?

Raz chodzi Ci o kolorowe żaróweczki choinkowe, kiedy indziej o różnobarwne filtry np. fotograficzne, a jeszcze innym razem o pomalowanie żarówek przeznaczonych do urządzeń iluminofonicznych.

Inaczej mówiąc, w każdym z tych i jeszcze wielu nie wymienionych tu przypadkach, chodzi o nadanie szkłu odpowiedniego koloru. Oczywiście w takich sprawach chemik ma (a ściślej biorąc — powinien mieć) sporo do powiedzenia.

Jako realista wie on doskonale, że szkło w sposób trwały można barwić jedynie w masie, to znaczy w trakcie jego produkcji, gdy stanowi ono jeszcze płynną masę. Natomiast gotowe już szkło, a więc płaskie tafle, bańki żarówek, szklanki czy inne wyroby, można zabarwić jedynie powierzchniowo. W tym celu, w zależności od posiadanego wyposażenia, zapasu cierpliwości i dysponowanych środków, można zastosować dwie techniki:

— lazurowanie,

— malowanie (lakierowanie).

Materiały malarskie

Zdawałoby się, że malowanie jest czynnością dziecinnie łatwą. Aż śmiech ogarnia, że my, chemicy, chcemy o tym mówić i pisać. Nie daj się jednak zwieść pozorom, bo właśnie malowanie akurat szkła nie jest ani łatwe ani proste.

— Ależ dlaczego? — pytasz.

Powodów jest wiele.

Pierwszy, to zdecydowanie zła przyczepność większości materiałów malarskich do powierzchni szkła. Początkowo wszystko wygląda niby w porządku, farba czy lakier świetnie się rozprowadza po gładkiej powierzchni szkła. Materiał malarski wysycha, mija dzień czy dwa w spokoju. Aż tu nagle poczynają się tworzyć pęcherzyki, bąble i powłoka złuszcza się. Walnie temu sprzyjają i proces złuszczania przyspieszają: słońce, zmiany temperatury, i wilgoć.

Masz ochotę mi przerwać. Proszę.

— Użył Pan kilku określeń — materiał malarski, farba, lakier. Czy są to synonimy? — pytasz.

Nic podobnego. Często w języku potocznym używa się wymiennie określeń lakier i farba, ale, jak zaraz zobaczysz, jest to poważny błąd. W każdym razie nam, chemikom, takiej nieścisłości popełniać jest nie wolno. Inny jest bowiem skład i przeznaczenie lakierów, a inny skład i przeznaczenie farb. Niemniej obie te grupy, a więc i farby i lakiery należą do jednej wielkiej rodziny materiałów malarskich.

— No dobrze — chcesz wiedzieć — to co w końcu powinno się nazywać lakierem, a co farbą?

LAKIER	FARBA
substancja błonotwórcza	substancja błonotwórcza
rozpuszczalnik	rozpuszczalnik
barwnik	pigmenty
błona przeźroczysta	błona kryjąca

Otóż lakier jest to roztwór substancji błonotwórczej w odpowiednim rozpuszczalniku. Nie bardzo wiesz, co to jest ta substancja błonotwórcza, ale nie masz się czego wstydzić. Już to sobie wyjaśniamy.

Substancjami błonotwórczymi, służącymi do wyrobu lakierów są naturalne albo syntetyczne żywice bądź ich mieszaniny. I tak z żywic naturalnych zużywa się do tego celu zagę-

szczony pokost, szelak, kopal, sandarak, a z syntetycznych — żywice ftalowe, melaminowe, nitrocelulozowe. Każda z takich żywic, rozpuszczona w odpowiednim rozpuszczalniku, daje lakier.

Po wyparowaniu rozpuszczalnika utworzona błonka, warstewka jest przezroczysta i bezbarwna. Oczywiście do lakieru możemy dodać rozpuszczalny barwnik, który zabarwi substancję błonotwórczą, a wtedy powstająca warstewka będzie barwna, ale nadal przejrzysta, czyli, jak to określają fachowcy — transparentowa.

A teraz farby.

Skoro do roztworu substancji błonotwórczej, a więc lakieru, wprowadzimy pigment, czyli bardzo drobne cząstki substnacji nierozpuszczalnej, jak np. tlenki ZnO, TiO_2, wtedy powstaje farba. Błonka z farby, w przeciwieństwie do błonki lakieru, nie jest transparentowa, lecz kryjąca. Stąd na malowanej powierzchni powstaje nieprzezroczysta barwna warstewka.

Przykładami lakierów są lakiery olejne bezbarwne, nitrocelulozowe, politura szelakowa, lakiery melaminowe np. Chemosil do podłóg.

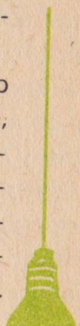
Przykładów farb nie muszę Ci chyba przytaczać tak są popularne. Weźmy chociażby tak ostatnio znane i cenione — Cynkor, Emolak, czy farby renowacyjne samochodowe.

Jak Ci już mówiłem, zdecydowana większość lakierów, a z zasady wszystkie farby, nie grzeszą dobrą przyczepnością do szkła. Z tej wielkiej rodziny materiałów malarskich stosunkowo najlepszą przyczepność do szkła wykazują lakiery spirytusowe. Dlatego też do malowania szkła na transparentowo radzę Ci stosować właśnie te lakiery.

W zależności od aktualnych wymagań, do wyrobu przeznaczonych do szkła lakierów stosowane są różne żywice, np. szelak lub kopal, albo ich mieszanina.

Tu jednak ważna sprawa. — Uprzedzam, że błony powstające z lakierów spirytusowych, co prawda trzymają się zupełnie nieźle szkła, ale nie znoszą temperatury pracy ponad 60°C. Krótko mówiąc, nie ma więc najmniejszego sensu, aby lakierem spirytusowym malować żarówki np. do projektorów, a nawet zwyczajne 100 czy 200 watowe.

Oczywiście, malować nikt Ci nie zabroni, ale po kilkunastu minutach pracy żarówki błona zciemnieje, popęka i złuszczy się. I nic się na to już nie da poradzić. O wytrzymałości błony lakierowej na podwyższoną temperaturę decyduje przede wszystkim substancja błonotwórcza. Tymczasem wszystkie popularne substancje błonotwórcze ogrzane do temp. 70—80°C poczynają twardnieć i kruszeć.





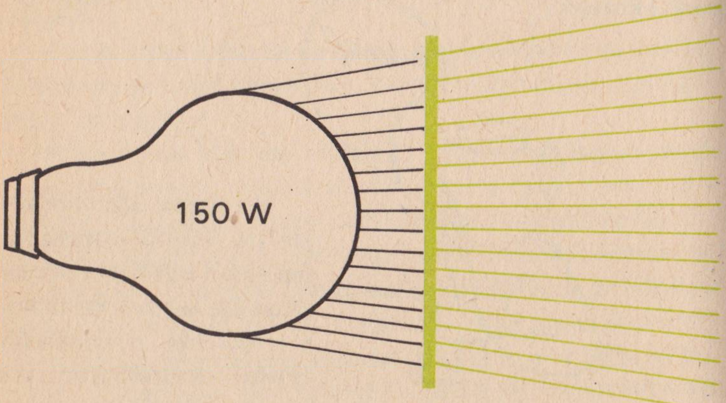
Natomiast ogrzanie ich już do 100°C powoduje pękanie i rozkład. Tak zachowuje się nitroceluloza i większość naturalnych żywic stosowanych do wyrobu lakierów.

Nielicznym wyjątkiem wśród wielkiej rodziny substancji błonotwórczych stanowią żywice krzemoorganiczne czyli silikonowe. To one tworzą błony znoszące stałą temperaturę dochodzącą do 250°C. Ale cóż Ci z tego? — Żywice silikonowe są tak trudne do nabycia, że musisz z nich zrezygnować i stosować dostępne substancje błonotwórcze tak bardzo wrażliwe na ogrzewanie. Pamiętaj więc, że górna granica wytrzymałości dla lakierów spirytusowych dla zwykłych żarówek to 40 W.

Automatycznie zadajesz pytanie:

— A co w takim razie zrobić, gdy do iluminofonii konieczne są żarówki 150, a nawet 250 W?

Odpowiedź jest prosta. — Z kawałków zwykłego szkła płaskiego wykonaj filtry, ponieważ filtry szklane można umieścić w pewnej odległości od żarówki. Nie ma wtedy obawy zniszczenia lakieru pod wpływem podwyższonej temperatury.



malowany filtr szklany

Wracam do przerwanej myśli. Szkło, niezależnie od tego, czy ma postać płytki, balonika czy szklanki, przed malowaniem musi być bardzo dokładnie oczyszczone. Nawet ślady brudu, a zwłaszcza tłuszczu, pogarszają i tak już nie najlepszą przyczepność lakieru do szkła.

Do mycia i odtłuszczania szkła możesz stosować, gorący 10% wodny roztwór sody Na_2CO_3 lub detergenty np. płyn Kuchcik czy Skrzat.



Radykalnym, ale dość trudnym sposobem jest umycie szkła dobrze Ci znaną chromianką. Po 10 minutowej kąpieli w chromiance, a następne bardzo dokładnym spłukaniu i przemyciu wodą oraz po wysuszeniu, szkło jest gotowe do malowania. Pamiętaj jednak w tym momencie, że chromianka silnie atakuje metale, co jest ważne, gdy odłuszczasz żarówki z metalowym gwintem. Jeżeli jednak nie dysponujesz chro-

mianką, to nie załamuj rąk, tylko umyj szkło dokładnie ciepłą wodą z dodatkiem sody czy płynu Kuchcik czy Antek.

Próbą czystości szkła jest jego równomierne zwilżanie przez wodę. Natomiast gdy powierzchnia szkła jest brudna, zatłuszczona, to woda nie zwilża jej równomiernie, tylko zbiera się w postaci kropelek lub plam. Oczywiście nie ma mowy o dotykaniu palcami już umytych powierzchni. Umyte szkło musisz dokładnie wysuszyć i możesz wreszcie przystąpić do jego malowania.

Trochę wiadomości o samych lakierach

Zacznijmy od spirytusowych lakierów szelakowych używanych między innymi do malowania żarówek i bombek choinkowych.

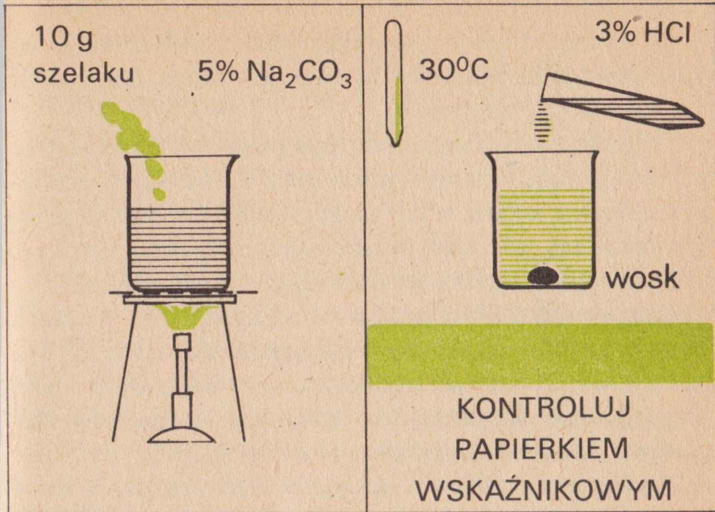
Podaję Ci skład takiego najprostszego lakieru spirytusowo-szelakowego:

30 g odwoskowanego szelaku,
1 g oleju rycynowego lub fosforanu trójkrezylu,*)
100 cm^3 denaturatu.

W zasadzie do sporządzania lakieru możesz używać i zwykły szelak kupiony w sklepie z materiałami malarskimi. Jednak gdy chcesz uzyskać głęboki połysk przyszłej powierzchni, wtedy lepiej jest z szelaku bardzo ostrożnie wydzielić zawarty w nim zawsze wosk. Podczas wysychania rozpuszczalnika wosk powoduje mętnienie i matowienie powierzchni.

---

*) Olej rycynowy jest lekiem stosowanym na dolegliwości żołądkowe, natomiast fosforan trójkrezylu, to popularny zmiękczacz do tworzyw sztucznych.



W celu usunięcia wosku, 10 g szelaku rozpuść w 100 cm^3 5% roztworu sody, Na_2CO_3, i gotuj tak długo aż wytrącający się wosk zbije się w jedną kulkę. Wtedy roztwór ostudź i, w celu wydzielenia szelaku, zobojętnij go 3% kwasem solnym, HCl. Odczyn roztworu kontroluj wskaźnikiem fenoloftaleiny lub odpowiednim papierkiem wskaźnikowym. Wytrącony szelak musisz dokładnie przemyć wodą i wysuszyć.

Inny, jeszcze prostszy lakier spirystusowy ma taki skład:

10 g odwoskowanego szelaku,
2 g kamfory,
100 cm^3 denaturatu.

Przy sporządzaniu lakierów spirytusowych i spirytusowo--szelakowych pamiętaj, proszę, że alkohol nie może zawierać więcej niż 6—8% wody, w przeciwnym razie powłoki będą

matowe, mętne, nierówne. Jeżeli więc zachodzi podejrzenie, że denaturat jest zbyt niskoprocentowy, wtedy dobrze jest dodać 4—6% benzenu w stosunku do użytego denaturatu.

Ciekawi Cię, co to da?

Otóż benzen tworzy z wodą i spirytusem mieszaninę azeotropową wrzącą w temperaturze 69°C. Dzięki temu podczas wysychania z lakieru w pierwszym rzędzie wyparuje woda. Normalnie zaś, jako niżej wrzący wyparowuje spirytus, a woda pozostaje w błonie i właśnie powoduje jej mętność.

Sam wyrób lakieru polega na rozpuszczeniu substancji błonotwórczej w odpowiednim rozpuszczalniku lub ich mieszaninie. Jeżeli lakier ma być barwiony, to odpowiedni barwnik rozpuszcza się osobno w małej ilości rozpuszczalnika i miesza z roztworem substancji błonotwórczej.

Do barwienia lakierów spirytusowych stosowane są zazwyczaj następujące barwniki:

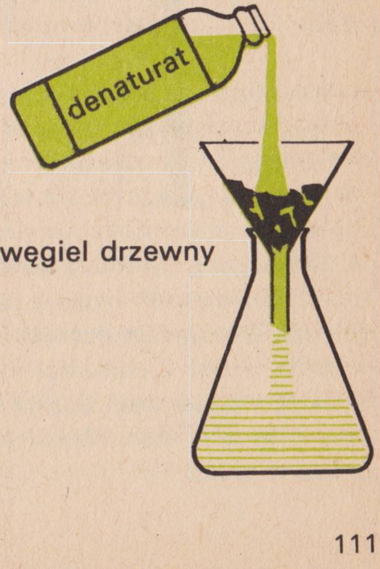
- żółty – żółcień sudan, żółcień anilinowa, auramina,
- czerwony – szkarłat spirytusowy, fuksyna diamentowa,
- pomarańczowy – oranż caponowy,
- zielony – zieleń diamentowa,
- niebieski – błękit alkaliczny, błękit wiktoria,
- fioletowy – fiolet metylowy,
- brązowy – mahoń ciemny.

Przechodzę teraz do lakierów spirytusowych stosowanych specjalnie do malowania żarówek małej mocy. Do tego celu najbardziej polecane są lakiery spirytusowokopalowe. Przeciętny skład takiego lakieru jest taki:

6 g sproszkowanego kopalu
5 cm^3 terpentyny

	10 cm^3	denaturatu
	1,5 cm^3	eteru etylowego,
lub		
	15 g	kopalu
	7 g	sandaraku
	30 cm^3	denaturatu
	1 cm^3	oleju rycynowego.

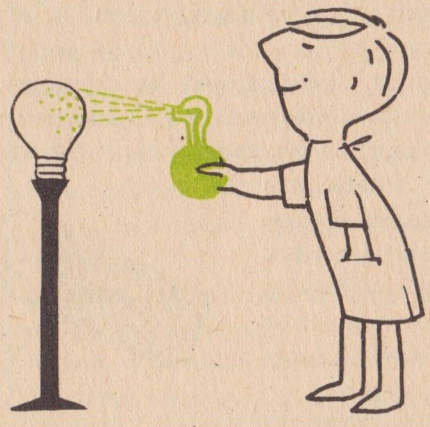
Jestem pewien, że przeraziły Cię już same nazwy nieznanych żywic, ów kopal czy sandarak. Otóż żywice te spotyka się w sklepach z farbami artystycznymi. Jeżeli masz zamiar uzyskać jasne kolory, to musisz użyć denaturat odbarwiony. Odbarwienie denaturatu spowodujesz sącząc go powoli przez kilkucentymetrową warstewkę węgla drzewnego lub sproszkowanego węgla aktywnego, np. z przeterminowanych pochłaniaczy masek gazowych.



No i wreszcie sprawa koloru samych lakierów. Otóż barwniki do lakierów spirytusowokopalowych są takie same jak do lakierów spirytusowych.

Jeżeli nie zależy Ci specjalnie na trwałości powłoki i nie chcesz się bardzo napracować, to możesz użyć do malowania szkła odpowiedniej barwy gotowe lakiery nitrocelulozowe.

Aby uzyskać gładkość i równomierność pokrycia, zarówno lakiery spirytusowe, jak też i lakiery nitrocelulozowe muszą być nakładane metodą zanurzeniową lub natryskową. Zwykły pędzel to zupełna ostateczność. Natomiast do malowania wyrobów większych, których nie uda się całych zanurzyć, możesz z powodzeniem użyć stosowane do lakierów do włosów, tradycyjne rozpylacze z gumową gruszką.



Przy tej okazji jednak przestrzegam Cię przed zawieraniem dosyć ryzykownych spółek z paniami używającymi takie rozpylacze. Mianowicie rozpylacz używany już do lakieru do włosów można zastosować do natryskiwanego malowania szkła. Natomiast rozpylacz po lakierze spirytusowym czy nitrocelulozowym do celów kosmetycznych już się nie będzie nadawał.

Wreszcie na stacjach benzynowych możesz kupić lakiery o nazwie Chronisol. Są to roztwory kopolimerów żywic syntetycznych pomyślane do pokrywania powłok chromowych na częściach pojazdów mechanicznych, specjalnie na okres zimowy. Lakiery Chronisol, w chwili pisania książki, produkowane są w trzech kolorach — żółtym, zielonym i niebieskim. Wykazują dość dobrą przyczepność i do szkła. Stąd w niektórych przypadkach mogą Ci zastąpić lakiery spirytusowe. Co prawda błonki z lakieru Chronisol są niecałkowicie przejrzyste, ale za to lakier ten można nabyć gotowy i to do tego w opakowaniu aerozolowym, umożliwiającym nakładanie metodą natrysku.

O lazurowaniu ogólnie

— Nigdy nie słyszałem o lazurowaniu szkła — stwierdzasz. Wszystko powoli sobie wyjaśnimy.

Lazurowanie to metoda zdobienia szkła, polegająca na nadaniu pewnego zabarwienia wyrobom gotowym, a więc już wykończonym, np. wazonom, kieliszkom, szklankom. Najczęściej są to barwy żółta lub pomarańczowa, a więc „bursztynowa", rzadziej czerwona. Zabarwiona może być albo cała powierzchnia szklanych przedmiotów, albo jej dowolnie obrane części.

— No, dobrze — niecierpliwisz się — ale na czym to właściwie polega?

Właśnie to miałem powiedzieć. Lazurowanie nazywamy też dyfuzyjnym barwieniem szkła, bo podczas ogrzewania szkła pokrytego odpowiednimi solami następuje migracja,

czyli właśnie dyfuzja barwnych cząstek soli w masę szkła, albo jeszcze inaczej — ich wnikanie.

Jak widzisz, lazurowanie różni się tym od malowania, że barwna warstwa w szkłach lazurowanych nie jest nałożona na powierzchnię szkła, jak to jest przy malowaniu, ale zabarwiona zostaje intensywnie sama bardzo cienka warstewka powierzchniowa. Zaletą lazurowania jest to, że zabarwiona w dowolnym miejscu przedmiotu szklanego warstewka szkła jest bardzo cienka, ale równomierna. Fakt ten może być dla Ciebie ważny, bo umożliwia częściowe usuwanie zabarwionej powłoki przy rytowaniu precyzyjnych wzorów albo ich trawieniu kwasami. Barwna warstwa, co czasem może być praktyczne, kryje w pewnym stopniu wady masy szklanej.

Wadą lazurowania jest na pewno ograniczona ilość barw, niektóre trudności wykonawcze i spory koszt, specjalnie otrzymywania czerwonego zabarwienia.

— A czy lazurowanie szkła to ostatni krzyk techniki, że jeszcze o tym nie słyszałem?

Nie, mój drogi. Lazurowanie szkieł na żółto i pomarańczowo, więc bursztynowo, znane było już we wczesnym średniowieczu i jest prawdopodobnie wynalazkiem szklarzy arabskich. Sposób ten został jednak zapomniany i lazurowanie szkła na żółto zostaje ponownie wynalezione dopiero około r. 1820 w Czechach. W tym samym kraju opracowano kilka lat później lazurę rubinową.

Teraz słuchaj uważnie. — Lazurowanie, oczywiście tylko w ogólnym zarysie, polega na pokrywaniu szkła pastami wykonanymi z soli, które zawierają związki określonych metali. Następna faza, to ogrzewanie wyrobu w odpowiednich warunkach do temperatury bliskiej temperatury mięknięcia szkła.

W warunkach w ten sposób stworzonych, metale zawarte w paście dyfundują, a więc przenikają do warstwy powierzchniowej szkła i odpowiednio ją zabarwiają.
Już teraz chcesz koniecznie wiedzieć, jakich metali sole stosuje się do lazurowania.

W praktyce przemysłowej używane są do tego celu związki srebra (do lazury bursztynowej) i związki miedzi (dla uzyskania lazury rubinowej i czarnej). Do niektórych celów stosowane są również związki obu wymienionych metali razem. Powodzeniem zakończyły się też próby stosowania związków wanadu dla uzyskania żółtego zabarwienia szkła.

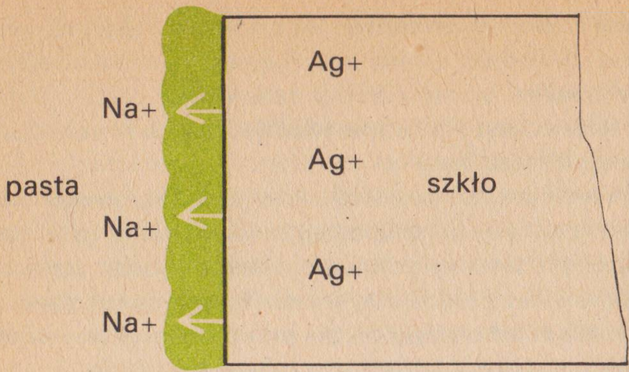
O lazurowaniu teoretycznie

Przypuszczam, że zgodzisz się ze mną, że warto parę słów poświęcić mechanizmowi tego rodzaju barwienia, a więc procesom fizykochemicznym zachodzącym podczas lazurowania.

Widzisz, to jest tąk. — Szkło pokryte jest już pastą, w skład której wchodzą związki srebra albo miedzi i substancje pomocnicze, np. ochra, glinka czy szamot. I teraz, podczas ogrzewania, w warstwie powierzchniowej szkła z krzemianów powstają aktywne jony sodu, Na^+ i dyfundują do pasty pokrywającej szkło. Tak dzieje się w szkłach sodowych.

W szkłach potasowych podobnie zachowują się jony potasu, ale są znacznie mniej aktywne.

W tym samym czasie zawarte w paście związki srebra albo miedzi ulegają dysocjacji. Powstające jony srebra, Ag^+, lub miedzi, Cu^{2+}, dyfundują z pasty do szkła i zajmują miejsca



opuszczone przez jony sodu lub potasu. Tu muszę jeszcze dodać, że średnica jonów sodu i srebra jest prawie taka sama; dlatego właśnie jony te mogą się stosunkowo łatwo zamieniać miejscami.

O lazurowaniu srebrem

Przenikające do szkła jony srebra redukują się w nim do atomów, do czego przyczyniają się walnie znajdujące się zawsze w szkle substancje o właściwościach redukujących, a więc związki żelaza, arsenu, węgla, siarki.

W temperaturze 500—600°C atomy srebra po pewnym czasie skupiają się i powstają cząstki o wielkości koloidalnej, a więc o średnicy 10—100 mikrometrów*).

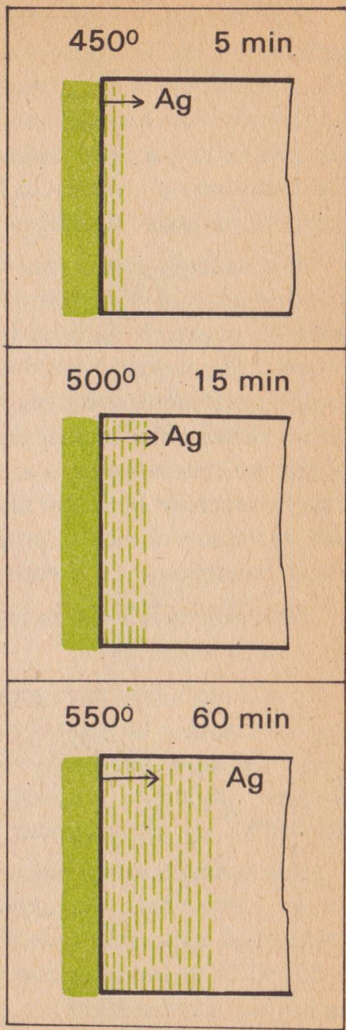
Koloidalna zawiesina cząstek srebra w szkle, na skutek dyfrakcji powoduje selektywną absorbcję światła, i to właśnie

---

*) 1 mm = 1000 μm (mikrometrów)

uwidacznia się zabarwieniem. Pochłaniane są promienie o falach krótkich, od około 450 nanometrów, aż do nadfioletowych włącznie. Pochłanianiu ulegają więc widzialne promienie fioletowe i niebieskie. Wszystkie inne promienie, o falach dłuższych od 450 nanometrów, są przepuszczane łącznie z promieniami podczerwonymi. Wskutek takiej absorpcji, szkła uzyskują barwę żółtą ze słabszym lub intensywniejszym odcieniem pomarańczowego, a przy większej ogólnej pochłanialności światła — barwę brunatną lub brązową.

W zależności od wysokości temperatury, do której ogrzewa się szkło, i w zależności od czasu przetrzymywania go w tej temperaturze, jony srebra przeniknąć mogą do szkła na głębokość od 0,01 aż do 0,5 milimetra. Stężenie srebra w takiej warstwie szkła wynosi około 1 %.



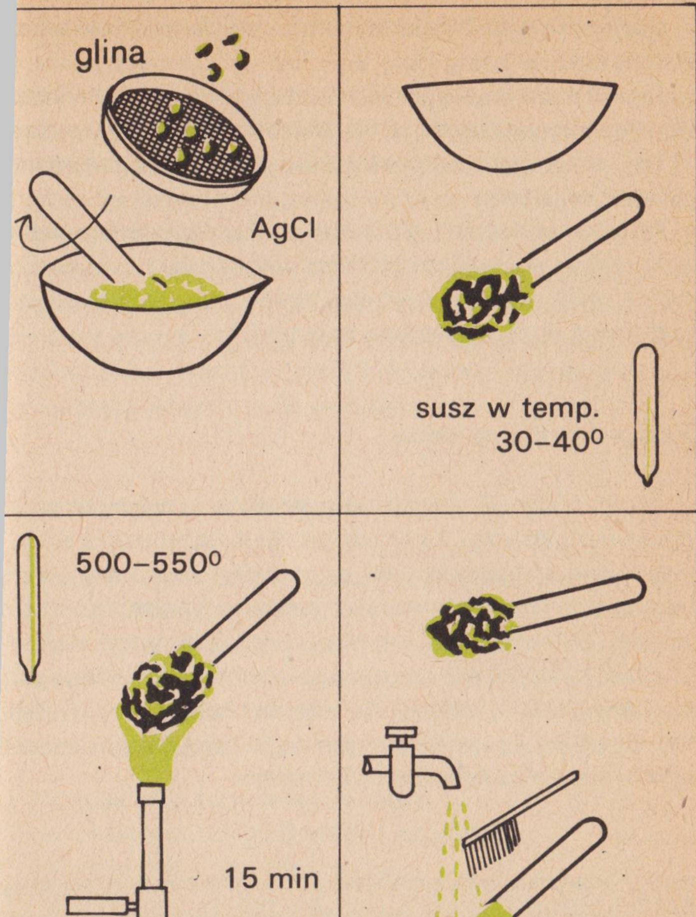
Przetrzymywanie szkła zbyt długo w wysokich temperaturach powoduje koagulację koloidalnych cząstek srebra. W miarę zwiększania się cząstek srebra w szkle, żółta barwa przybiera odcień bardziej pomarańczowy. Gdy cząstki stają się już zbyt duże (ok. 100 mikrometrów), zwiększa się pochłanialność światła i wtedy to barwa przechodzi w brunatną, brązową, a nawet widoczne jest wyraźne zmętnienie szkła.

W zasadzie srebrem można lazurować szkła o dowolnym składzie chemicznym. Nie można jednak zapominać, że zawartość pewnych tlenków ma duży wpływ na zachodzące procesy. Największy wpływ na skuteczność lazurowania wykazuje ilość tlenku sodu, Na_2O, w szkle. Im jest ona większa, tym szybciej i skuteczniej dyfunduje srebro do szkła. Szkła potasowe, nie zawierające w ogóle Na_2O, bardzo trudno poddają się lazurowaniu. Stąd płynie dla Ciebie konkretny wniosek, że najłatwiej można lazurować srebrem wyroby ze zwykłego pospolitego szkła sodowego.

Aby teraz przybliżyć teorię do praktyki, wykonaj, proszę, takie doświadczenie.

0,5 g mokrego, świeżo strąconego chlorku srebra AgCl zmieszaj na papkę z taką samą ilością drobno przesianej suchej gliny. Tak powstałą pastę nałóż cienką warstwą na koniec bagietki albo rurki szklanej i susz całość w temperaturze 30—40°C, np. w piekarniku.

Gdy pasta już wyschnie, rozpocznij bardzo powolne, stopniowe ogrzewanie. Po około 10 minutach wolno Ci jest uzyskać już temperaturę ciemnoczerwonego żaru czyli 500—550°C. W tej temperaturze musisz teraz przetrzymać bagietkę lub rurkę przez 15 minut.


glina
AgCl
susz w temp.
30–40°
500–550°
15 min

Następujące teraz studzenie musi się odbywać równie powoli co ogrzewanie.

Pytasz mnie: — Czym mam ogrzewać rurkę lub bagietkę? Czy do tego celu mogę użyć płomień palnika gazowego? Tak, w przypadku doświadczenia z rurką szklaną możesz użyć palnik gazowy.

Gdy Twoja bagietka lub rurka uzyska z powrotem temperaturę pokojową, pod strumieniem wody zmyj szczotką resztki pasty i, jeśli wszystko było wykonane prawidłowo, możesz delektować się bursztynową barwą szkła.

O lazurowaniu miedzią

Zanim podam Ci przepisy wykonawcze i recepty na pasty, zapoznaj się jeszcze i z drugim rodzajem lazurowania szkła, a mianowicie z lazurowaniem za pomocą związków miedzi. Sam mechanizm lazurowania miedzią jest podobny do poprzednio opisanego, ale ma nieco więcej faz przejściowych. Do pasty, którą pokrywana jest powierzchnia zdobionego szkła przy lazurowaniu, dodaje się siarczan miedziowy, $CuSO_4$. Przy ogrzewaniu szkła powleczonego taką pastą następuje rozkład siarczanu zgodnie z równaniem:

$$CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_3 \uparrow$$

I teraz, w wyniku dalszych reakcji, powstają jony miedziawe, Cu^+. One to właśnie dyfundują do szkła na miejsca opuszczone przez jony metali alkalicznych, albo sodu albo potasu, które dyfundują ze szkieł do substancji zawartej w paście.

Po tym procesie szkło pozostaje z zasady bezbarwne, ponie-

waż jednododatnie jony miedziawe, Cu^{+}, nie powodują selektywnej absorbcji światła. Występujące w szkle słabe zielonkawe zabarwienie pochodzi od tego, że pewna część Cu^{+} utlenia się w szkle do jonów Cu^{2+}, a dwudodatni jon miedziawy powoduje niebieskozielone zabarwienie szkła.

Dopiero powtórne ogrzanie szkła do temperatury bliskiej temperaturze mięknięcia, i to w warunkach silnej redukcji, powoduje redukcję jonów Cu^{2+} do atomów miedzi, Cu. Dalsze przetrzymywanie szkła w tej temperaturze powoduje skupienie się atomów w cząsteczki o wielkości 10—100 mikrometrów, które tworzą w szkle koloidalną zawiesinę miedzi, powodującą właśnie wiśniowoczerwone zabarwienie.

I o lazurowaniu praktycznie

Nadszedł już czas, abyś poznał w sposób zupełnie praktyczny cykl czynności składających się na proces lazurowania. Musisz więc pamiętać, że niezależnie od składu chemicznego pasty, a więc niezależnie, czy będziesz prowadził lazurowanie szkła srebrem, czy też miedzią, tok postępowania jest w zasadzie taki sam i składa się z następujących czynności:

1) sporządzanie odpowiedniej pasty,
2) nanoszenie pasty na przedmiot zdobiony,
3) suszenie pasty na przedmiocie,
4) ogrzewanie wyrobów w celu zapoczątkowania procesu barwienia (tzw. palenie szkła),
5) studzenie i zmywanie resztek pasty.

A teraz przystępuję do omówienia poszczególnych punktów.

1. Sporządzanie past

a) lazurowanie srebrem

W skład pasty wchodzą:

— związki srebra,
— wypełniacz czyli substancja dezalkalizująca,
— środki uplastyczniające,
— środki wiążące.

W zasadzie jako związki srebra do tego celu możesz użyć: azotan, chlorek, węglan lub tlenek srebra. Najlepsze jednak rezultaty otrzymuje się przy użyciu świeżo strąconego chlorku srebra, AgCl. W charakterze substancji wypełniającej (dezalkalizatora) używa się szamotu, ochry, kaolinu lub żółtej glinki. Materiały te przed użyciem musisz dobrze wysuszyć, sproszkować i przesiać. Wielkość ziarna substancji wypełniających nie powinna przekraczać 50 µm.

Dla uplastycznienia pasty tak, aby można było nią pokrywać szkło, używa się albo wodnych roztworów klejowych (gumy arabskiej), albo dekstryny czy syropu cukrowego, bądź też terpentyny z dodatkiem olejków żywicznych (np. olejku damarowego lub sandaraku).

A oto przepis pierwszy:

20—30 g azotanu srebra $AgNO_3$,
20—30 cm^3 kwasu solnego stęż. o gęstości 1,1,
100 g szamotu lub ochry,
nieco dekstryny lub gumy arabskiej,
woda w ilościach doświadczalnie dobranych.

Azotan srebra rozpuść w możliwie najmniejszej ilości wrzącej wody i do roztworu wlej odmierzoną ilość kwasu solnego. Teraz roztwór staje się mleczny z powodu strącenia

się chlorku srebra, AgCl:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow HNO_3 + AgCl\downarrow$$

Ciecz z osadem po krótkim wymieszaniu wylej na odważony szamot albo ochrę i rozcieraj w moździerzyku porcelanowym. Następnie dodaj wody z rozpuszczoną w niej gumą arabską albo dekstryną w takiej ilości, aby utworzyła się pasta o konsystencji odpowiedniej do nakładania na szkło, pędzlem.

A teraz przepis drugi:

Przygotujesz:

25 g azotanu srebra, $AgNO_3$,
30 cm^3 kwasu solnego HCl (stężonego o gęstości 1,1),
100 g ochry,
terpentyna z olejkiem damarowym — w ilości ustalonej doświadczalnie.

Azotan srebra rozpuść w możliwie najmniejszej ilości wrzącej wody i do roztworu wlej kwas solny. Strącony osad AgCl odsączasz na lejku z sączkiem z bibuły (nie wolno Ci tego robić przy świetle słonecznym), po czym osad wysusz. Przesuszony chlorek srebra rozcieraj w moździerzu porcelanowym. Do moździerza dodaj ochrę i rozcieraj ją dokładnie z chlorkim srebra, a następnie, ciągle ucierając, dodaj terpentynę i olejek damarowy w takiej ilości, aby utworzyła się pasta o odpowiedniej do nakładania konsystencji.

A oto i przepis trzeci:

15 g chlorku srebra, AgCl,
10 g siarczanu miedziowego, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,
100 g ochry.

Stosunek ilości chlorku srebra do wypełniaczy (w częściach wagowych) waha się w receptach stosowanych w praktyce przemysłowej przeważnie od 1:10 do 1:5.

Po dokładnym wymieszaniu na sucho chlorku srebra z siarczanem miedziowym i ochrą, całość musisz zarobić na pastę, dodając możliwie jak najbardziej stężony roztwór kalafonii w terpentynie. Roztwór kalafonii dodawaj bardzo małymi porcjami i całość ucieraj w moździerzyku. Pamiętaj, aby unikać nadmiaru roztworu terpentynowego. Musisz bowiem dowiedzieć się, że w przypadku dodania do pasty zbyt dużej ilości olejków żywicznych, pasta podczas tzw. palenia może się spęcherzyć, a to spowoduje wady lazurowania. Z drugiej strony w przypadku zbyt małej ilości olejku, wysuszona warstwa pasty może nie trzymać się i odpryskiwać od szkła. Optymalną ilość olejku musisz więc dobrać doświadczalnie.

b) lazurowanie miedzią

I tym razem podam Ci trzy recepty.

Pierwsza:

100 g krystalicznego siarczanu miedziowego, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,
50 g ochry,
woda z dodatkiem gumy arabskiej.

Druga:

100 g bezwodnego wysuszonego siarczanu miedziowego, $CuSO_4$,
30 g gliny ogniotrwałej,
woda z dodatkiem dekstryny.

Trzecia:

100 g tlenku miedziowego, CuO,
100 g ochry,
woda z dodatkiem gumy arabskiej albo dekstryny i syropu cukrowego.

Siarczan albo tlenek miedziowy mieszasz z ochrą lub glinką, dodajesz odpowiednią ilość wody z dodatkiem gumy arabskiej czy dekstryny, a czasem i z syropem cukrowym. Wszystko to razem mieszasz teraz dokładnie i ucierasz w moździerzyku. Pastę taką w szczelnie zamykanym słoiku możesz przechowywać przez czas dłuższy. W przypadku wyschnięcia może być na nowo użyta, ale dopiero po dodaniu odpowiedniej ilości wody i ponownym starannym utarciu w moździerzyku.

2. Nanoszenie pasty

Przed naniesieniem pasty powierzchnię szkła musisz dokładnie oczyścić. Gorąca woda i płyn Ludwik zupełnie tu wystarczą. W celu przyspieszenia procesu barwienia, przeznaczone do zdobienia wyroby szklane zanurza się na 5 minut w 1—2% roztworze wodnym chlorku cynowego $SnCl_4$ i osusza, już jednak bez dotykania palcami.

Samo nanoszenie lazurującej pasty na szkło możesz dokonać trzema sposobami:
— pędzlem — sposobem malarskim,
— rozpylaczem — metodą malowania natryskowego,
— przez siatkę — metodą sitodruku.

Pasta może być nałożona na całą powierzchnię przedmiotów lub na dowolnie obrane części powierzchni, tworzące na przykład odpowiedni wzór. Konieczne jest tylko, abyś pastę nałożył na szkło warstwą równomierną, ponieważ nierównomierność jej spowoduje zmiany, przeważnie w intensywności zabarwienia, a więc zwyczajnie mówiąc — wyjdą plamy. Z tego względu najkorzystniejsze jest nanoszenie pasty systemem sitodruku, a najtrudniejsze do wykonania, bo wymaga-

jące wprawy i doświadczenia, jest nanoszenie ręczne za pomocą pędzla. Niestety, właśnie ta metoda będzie prawdopodobnie w Twoich warunkach jedyna.

3. Suszenie pasty

Pasta, naniesiona na szkło, w zależności od grubości jej warstwy i temperatury, powinna schnąć od kilku do kilkunastu godzin w temperaturze 20—30°C. Możesz jednak przyspieszyć proces schnięcia przez powolne ogrzewanie do temperatury 60—80°C. W tym przypadku trzeba jednak zmniejszyć w paście ilość lepiszcz (gumy arabskiej, dekstryny, olejków żywicznych), ponieważ ogrzewana pasta może zasychając odpryskiwać od szkła.

Jeżeli suszenie pasty chcesz prowadzić w temperaturze 60—80°C, wyroby szklane pokryte pastami trzeba ogrzewać bardzo ostrożnie, aby wzrost temperatury i szybko parujące rozpuszczalniki nie rozsadziły Ci warstwy pasty.

4. Ogrzewanie wyrobów, czyli tzw. palenie

Po wysuszeniu pasty na szkle, wyroby ustawia się w piecach muflowych, komorowych lub tunelowych, opalanych gazem albo grzejnikiem elektrycznym i ogrzewa je stopniowo tak, aby nie popękały, do temperatury mięknięcia, a więc do 530—600°C. W tej temperaturze przetrzymuje się szkło 30—120 minut.

Wysokość temperatury i czas przetrzymywania wyrobów w najwyższej temperaturze wpływa na głębokość przenikania barwiących jonów metali, a więc na intensywność i odcień zabarwienia. Znajdujące się w paście sole srebra lub miedzi, w tych temperaturach topią się, a następnie rozkładają, szcze-

gólnie w obecności środków redukujących — związków organicznych dodawanych do pasty jako lepiszcza.

Po takim ogrzaniu wyroby lazurowane srebrem uzyskują już odpowiednie zabarwienie.

Inaczej sprawa przedstawia się z wyrobami szklanymi lazurowanymi miedzią. Ogrzewanie przez około 100 minut do temperatury ok. 550°C stanowi dopiero wstępną fazę właściwego barwienia. Po takim ogrzaniu szkło lazurowane miedzią przybiera jedynie barwę zielonkawą.

Drugie ogrzewanie wyrobów lazurowanych miedzią prowadzi się w piecu muflowym, w którym oprócz barwionych wyrobów znajduje się naczynie z węglem brunatnym. Po ogrzaniu wnętrza pieca do ok. 300°C rozpoczyna się proces suchej destylacji węgla, a jej smoliste produkty pokrywają powierzchnię wyrobów szklanych. Po około 1 godzinie, gdy cała powierzchnia wyrobów pokryje się już czarną warstewką produktów smolistych, naczynie z węglem brunatnym trzeba z mufli wyjąć. Teraz powoli podnosimy temperaturę do 550—580°C i utrzymujemy ją w tych granicach przez 1 godzinę.
Uwaga: Podczas tej fazy ogrzewania musisz zapewnić możliwie swobodny dostęp powietrza do mufli.

Chcesz wiedzieć dlaczego?

Otóż, podczas ogrzewania do temperatury 550—580°C przy dostępie powietrza, osiadła na szkle warstewka produktów smolistych ulega stopniowemu spaleniu. Reakcji tej towarzyszy ostateczna redukcja związków miedzi i koagulacja koloidalnej zawiesiny miedzi metalicznej. Tym samym szkło przybiera wreszcie oczekiwaną barwę rubinową.
A więc, jak widzisz, dostęp powietrza do mufli jest konieczny.

5. Studzenie i zmywanie resztek pasty

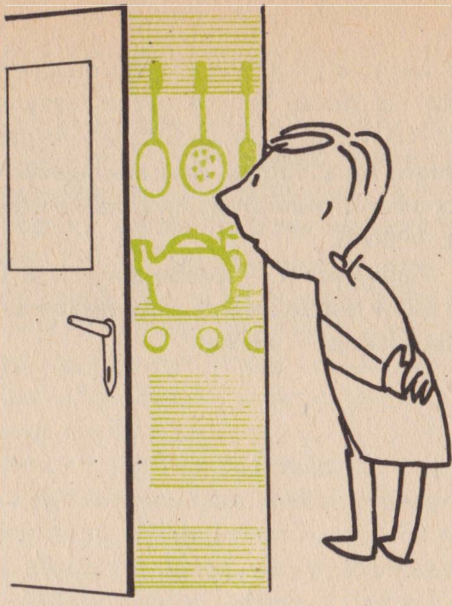
Po skończonym procesie barwienia, a więc ogrzewania, przedmioty szklane, w celu odprężenia, muszą być bardzo powoli studzone. Pamiętaj, że pośpiech jest teraz specjalnie szkodliwy. Przedmioty szybko studzone będą co prawda pięknie zabarwione, ale przy lada potrąceniu, a nawet ot tak, same z siebie, potrafią rozpaść się na kawałeczki. Przyczyną tego są silne naprężenia, które powstają w wyrobach szklanych zbyt szybko studzonych. Powoli ostudzone przedmioty szklane zmywasz ciepłą wodą i szczotką tak, aby z ich powierzchni usunąć resztki past.

I tak kończysz już czytanie tego rozdziału. Z miny Twojej wnioskuję, że z jednej strony masz wielką ochotę przeprowadzić lazurowanie szkła, z drugiej zaś boisz się, że nie dasz sobie rady. W związku z tym radzę Ci zacząć od procesu łatwiejszego, jakim jest lazurowanie srebrem. Z czego i jak otrzymać srebro — już wiesz. Sporządzenie i nałożenie pasty nie nastręczy Ci większych trudności. Problem będzie tylko z samym ogrzewaniem. Trudno do ozdobienia jednej szklanki czy wazonika budować od razu piec gazowy czy elektryczny. Najlepiej będzie w takim przypadku skorzystać z pieca gdzieś w warsztacie, a może za pozwoleniem nauczyciela, w pracowni szkolnej.

Jestem przekonany, że takie lazurowanie powiedzie Ci się, a gdy pierwsze zdobienie będziesz miał za sobą, nie poprzestaniesz na nim i będziesz dalej eksperymentować. Wtedy oczywiście będziesz musiał pomyśleć o własnym, lepszym już wyposażeniu. W tym momencie myślę przede wszystkim o piecu elektrycznym. Osobiście radzę Ci wtedy pójść do biblio-

teki szkolnej lub innej publicznej i zajrzeć do dawnych roczników miesięcznika „Młody Technik". W piśmie tym, w numerze 9—11/68 i 1/69 w dziale „Na warsztacie" znajdziesz dokładny opis z czego i jak zbudować amatorski piecyk elektryczny, pozwalający na ogrzewanie różnych przedmiotów do temperatury około 1000°C.

A więc — powtarzam — spróbuj swoich sił na szklance. Koszt takiej próby jest na prawdę niewielki, bo zaledwie kilka złotych, a satysfakcja — wielka.



NA TROPACH BIAŁKA

Czytasz ten tytuł i już sobie przypominasz. Masz rację. I ten rozdział książki powstał na podstawie Twoich listów. Pamiętasz? Pisałeś, że chciałbyś wykonać jakieś doświadczenia z białkiem i pytałeś, czy to jest w ogóle możliwe w warunkach skromnego domowego laboratorium, a jeżeli tak, to jakie doświadczenia polecam Ci wykonać?

Powtórzę więc jeszcze raz.

Nawet w bardzo skromnych warunkach można wykonać wiele doświadczeń z białkami. Do niektórych, jak zaraz się przekonasz, nie potrzebne jest nawet laboratorium, wystarczy zwykłe wyposażenie domowej kuchni. Ale o tym, za chwilę.

Zacznijmy od sprawy najważniejszej, to jest od tematyki doświadczeń. Otóż w ramach serii „Chemia dla Ciebie" ukazała się książeczka „Elementarz chemii organicznej" poświęcona cyklowi doświadczeń z dziedziny chemii organicznej. Jeden z rozdziałów, a mianowicie 13, traktuje właśnie o białkach. Dobrze byłoby, abyś tę książeczkę miał w swojej biblioteczce i zapoznał się z opisanymi doświadczeniami. Dziś, zupełnie niezależnie od tamtych eksperymentów, zrobimy inne równie ciekawe i poszerzające Twoją wiedzę na temat substancji białkowych.

Skład chemiczny i budowa

W skład białek, które, jak wiesz, należą do związków organicznych, wchodzą następujące pierwiastki:

węgiel	50—54%
tlen	21—23%
azot	15—17%
wodór	6— 7%
siarka	0— 2,5%.

Węgiel, tlen i wodór nie zaskoczyły Cię w tej tabelce, bo wiesz, że to są podstawowe składniki związków organicznych. Zaobserwuj jednak, że będziesz tu miał również do czynienia z azotem, a czasem i siarką. Warto o tym pamiętać, bo ułatwi to nam identyfikację czyli wykrywanie i rozpoznawanie poszczególnych białek.

W przeciwieństwie do składu chemicznego, który jest dość prosty, budowa białek jest bardzo, ale to bardzo skomplikowana. Na nasze potrzeby musi Ci wystarczyć stwierdzenie, że pod wpływem ogrzewania z wodorotlenkami i kwasami

białka ulegają hydrolizie i otrzymujemy podstawowe cegiełki budowy białek, a mianowicie aminokwasy. Nie spotkałeś się jeszcze z tą nazwą? To nic nie szkodzi.

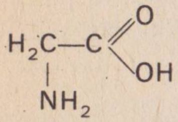
Związki te zawierają zawsze grupę aminową NH_2 oraz kwasową $C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$. Obecność tych dwu grup, z których aminowa nadaje charakter zasadowy, a kwasowa, wiadomo — kwasowy, sprawia, że aminokwasy są amfoteryczne (obojnakie). Aminokwasów znamy dziś ponad 20, stąd też budowa tworzonych przez nie białek jest tak różnorodna.

A oto maleńka próbka — wzór sumaryczny albuminy, prostego białka jaja kurzego:

$$C_{237}H_{386}N_{58}S_2O_{78}.$$

Można dostać zawrotu głowy, prawda?

A najprostszym aminokwasem jest glikokol, czyli kwas aminooctowy:



Wchodzi on w skład niemal wszystkich białek.

Pytasz jeszcze o siarkę. Otóż siarkę zawiera tylko jeden aminokwas, a mianowicie cysteina:

$$HSCH_2{-}CHNH_2{-}COOH.$$

Powtarzam — tylko cysteina z aminokwasów zawiera siarkę. Ale, uważaj, cysteina jest tak rozpowszechniona, że spotkasz ją w białkach na każdym kroku.

Tylko klej kostny oraz niektóre białka roślinne nie zawierają cysteiny, stąd siarki w nich nie wykryjesz.

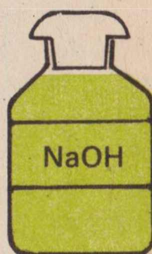
Białko czy nie białko?

A oto proste metody identyfikacji białek.

Reakcja biuretowa

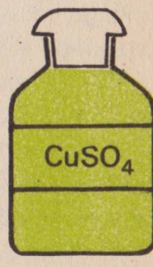
W kilku probówkach sporządź po 3—5 cm^3 wodnego roztworu dostępnych białek, np. białka jaja kurzego, kleju zwierzęcego, żelatyny, mąki pszennej, mączki grochowej, mleka. Osobno do probówki wrzuć do jednej kawałeczek surowego mięsa, do drugiej odrobinę twarogu, a do trzeciej ścinek rogu, paznokcia lub kłaczek sierści zwierzęcej.

Do wszystkich probówek dodaj po 5 cm^3 10% wodnego roztworu wodorotlenku sodu, NaOH lub potasu, KOH. (Probówki z ciałami stałymi po dodaniu roztworu NaOH ogrzewaj do wrzenia przez kilka minut.) Następnie do każdej z probówek dodaj po 2—3 krople wodnego 1% roztworu siarczanu miedziowego, $CuSO_4$.



Jak pod działaniem różdżki czarodziejskiej, po dodaniu $CuSO_4$ roztwory we wszystkich probówkach zabarwią się na kolor fioletowoniebieski.

A więc białka zmieszane z wodorotlenkiem sodu i z siarczanem miedziowym dają fioletowoniebieską sól kompleksową.
Tę charakterystyczną reakcję barwną nazywamy właśnie reakcją biuretową.



Pytasz skąd, czy też od czego pochodzi

ta dziwna nazwa sugerująca jakiś związek z naczyniem miarowym-biuretą. Nie, tu związku żadnego z biuretą nie ma. Natomiast istnieje związek organiczny, pochodna mocznika o wzorze $H_2NCONHCO \cdot NH_2$. Związek ten, zwany właśnie biuretem, ogrzany z wodorotlenkiem sodu lub potasu i potraktowany roztworem $CuSO_4$, daje charakterystyczne fioletowoczerwone zabarwienie. A więc właśnie od pochodnej mocznika, owego biuretu, wywodzi się nazwa prostej reakcji umożliwiającej identyfikację białek.

Reakcja ksantoproteinowa

Drugą charakterystyczną dla wszystkich białek reakcją jest reakcja ksantoproteinowa.

Wbrew pozorom i groźnej nazwie, jest ona wyjątkowo łatwa do wykonania nawet w najskromniejszym domowym laboratorium. Jedynym potrzebnym odczynnikiem jest stężony kwas azotowy, HNO_3 i ewentualnie amoniak.

Tak więc — do dzieła.

Do małych parowniczek albo też do probówek wrzuć dostępne Ci kawałeczki białek — mięsa, twarogu, rozdrobnione ziarna fasoli, skrawek świeżej skóry od słoniny, oraz oczywiście do osobnych probówek wlej roztwór żelatyny, nieco białka kurzego, mleka. Teraz do każdej probówki dodaj po 2—3 cm^3 stężonego HNO_3 i zawartość probówek ostrożnie ogrzewaj.

We wszystkich probówkach zawierających substancje białkowe pojawi się żółte zabarwienie.

Postaraj się teraz z probówek, w których były próbki produktów stałych, zlać nadmiar pozostałego kwasu azotowego i na jego miejsce wlać po 1—2 cm^3 roztworu amoniaku.

Widzisz, co się dzieje? Teraz z kolei żółte zabarwienie zni-

knie, a na jego miejsce pojawi się pomarańczowe. Zapamiętaj dobrze te barwy, bo są one charakterystyczne dla wszystkich ciał białkowych podczas reakcji ksantoproteinowej. Skoro badana substancja organiczna żółknie pod działaniem gorącego stężonego HNO_3, a następnie zwilżona roztworem amoniaku przybiera barwę pomarańczową, to jest nieodzowny znak, że mamy do czynienia z ciałem białkowym.

Na Twoich rękach, a ściśle mówiąc, na skórze dłoni, też może zajść reakcja ksantoproteinowa. Jeżeli pracujesz nieuważnie i stężony HNO_3 zwilży Ci skórę, to po paru godzinach skóra w tym miejscu żółknie. No cóż, nie ma się czemu dziwić, przecież ludzki organizm zbudowany jest też z białek.

Wykrywamy niektóre aminokwasy

Umiesz już identyfikować białka. Czas więc na dokonanie następnego kroku, to jest na opanowanie umiejętności wykrywania kilku najważniejszych aminokwasów.

Wiedząc, jakie aminokwasy zawiera dane białko, bądź też wiedząc, jakich aminokwasów ono nie zawiera, można łatwo odróżnić białka roślinne od białek zwierzęcych.

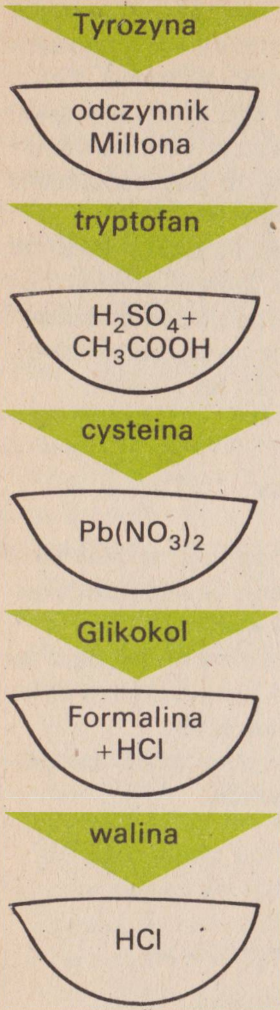
A więc zapoznasz się teraz z prostymi metodami identyfikacji pięciu najważniejszych aminokwasów.

Wykrywanie tyrozyny

Tyrozynę o wzorze:

$$HO-C_6H_4-CH_2-CHNH_2-COOH$$

wykrywamy za pomocą odczynnika Millona.



A oto sposób przygotowania odczynnika:

W 10 cm^3 stężonego kwasu azotowego HNO_3 rozpuść 0,5 cm^3 rtęci, Hg, po czym dodaj 10 cm^3 wody.

Badaną próbkę białka umieść w probówce, dodaj 1—2 cm^3 odczynnika Millona, po czym całość ostrożnie ogrzewaj do wrzenia. Jeżeli badane białko zawiera tyrozynę, to pojawi się zabarwienie różowe, które po paru minutach przechodzi w czerwonobrunatny osad.

Ciekaw jestem, w którym to z popularnych białek uda Ci się wykryć tyrozynę.

Dziwisz się, dlaczego Ci tego od razu nie mówię? Po prostu chcę, żebyś popracował samodzielnie. Na końcu tego rozdziału znajdziesz odpowiedź, jaki aminokwas gdzie występuje.

Ale proszę Cię, bądź uczciwy. Nie zaglądaj na koniec rozdziału, tylko dokonaj badań samodzielnie. Dopiero potem porównaj wyniki swoje z danymi z końca rozdziału. Dobrze?

Wykrywanie tryptofanu

Ten aminokwas o wzorze:

$$C_{11}H_{12}O_2H_2$$

wykrywamy za pomocą odczynnika Adamkiewicza. Odczynnik Adamkiewicza jest wyjątkowo prosty. Stanowi go mieszanina stężonego kwasu siarkowego z kwasem octowym.

W celu wykrycia tryptofanu, roztwór badanego białka zalej 5 cm^3 stężonego H_2SO_4, po czym dodaj 3 cm^3 10% kwasu octowego.

Uwaga: probówki nie wolno wstrząsać!

Jeżeli badane białko zawiera tryptofan, to na granicy roztworów białko-kwas tworzy się wyraźny fioletowy pierścień--obwódka. No, a w czym wykryjesz tryptofan?

Wykrywanie cysteiny

Aminokwas ten o wzorze:

$$HSCH_2—CH(NH_2)\ COOH$$

zawiera, jak już mówiliśmy, siarkę. Przypomnę jeszcze raz, że jest on bardzo popularny i wchodzi w skład wielu białek. Dla organizmów zwierzęcych cysteina stanowi podstawowe źródło siarki.

Cysteinę wykrywamy za pomocą rozpuszczalnych soli ołowiawych, a więc np. $Pb(NO_3)_2$ lub w środowisku zasadowym, za pomocą octanu.

Badaną substancję białkową ogrzewaj przez 10 minut z wodnym, 10% roztworem wodorotlenku sodu, NaOH, a potem dodaj parę kropli octanu lub azotanu ołowiawego.

Jeżeli badana substancja białkowa zawiera cysteinę, to wtedy po paru minutach na dno probówki zacznie opadać brunatnoczarny osad. Tworzy go nierozpuszczalny siarczek ołowiawy, PbS.

I tym razem zadaję Ci pytanie: w jakich produktach białkowych uda Ci się wykryć cysteinę?

Wykrywanie glikokolu

O tym najprostszym aminokwasie:

$$NH_2CH_2COOH$$

czyli kwasie aminooctowym, wspominałem Ci już na wstępie. Jest on bardzo popularny w przyrodzie i oczywiście daje reakcję biuretową. Ale to jeszcze za mało, bo reakcję tę dają niemal wszystkie aminokwasy. A oto reakcje specyficzne :

Roztworem badanego białka zwilż czysty, niezadrukowany margines papieru gazetowego lub też na papierze takim umieść badaną próbkę, po czym zadaj ją paru kroplami 30% formaliny. Po minucie daje się zauważyć, a po 3—4 występuje już bardzo wyraźnie, zielonkawożółte zabarwienie papieru. Jeżeli dodasz jeszcze 1 kroplę 5% HCl, barwa stanie się o wiele intensywniejsza.

A oto druga metoda:

Próbkę badanego białka gotuj 2—3 minuty w probówce z 10% KOH. Następnie dodaj parę kropel 5% roztworu chlorku żelazowego, $FeCl_3$. W obecności glikokolu pojawi się czerwone zabarwienie.

Wykrywanie waliny

Walina, czyli kwas aminoizowalerianowy, ma wzór taki:

$$(CH_3)_2CH—NH_2CH—COOH.$$

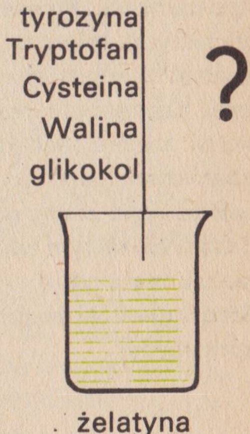
Próbkę badanego białka (stałą lub jego wodny roztwór) ogrzewaj lekko w probówce i dodaj 2—3 krople stężonego kwasu solnego, HCl. Jeżeli badany produkt białkowy zawiera aminokwas walinę, zaobserwujesz zabarwienie fioletowe.

Badanie żelatyny

Skoro już tak się rozpędziłeś, to teraz proponuję Ci, wykonaj jeszcze badanie żelatyny, chociaż nie jest ona aminokwasem. Żelatyna, jak wiesz, jest białkiem pochodzenia zwierzęcego. Zdobycie paru gramów tej substancji tak popularnej w gospodarstwie domowym, jest wyjątkowo łatwe.

Wykorzystując zdobyte już umiejętności, postaraj się zbadać, jakie to znane Ci już aminokwasy zawiera żelatyna. Pracę radzę Ci zacząć od podstawowej reakcji biuretowej. Pozytywny jej wynik upewni Cię, że żelatyna jest naprawdę białkiem. Dalej przeprowadź badania obecności:

— tyrozyny,
— tryptofanu,
— cysteiny,
— waliny,
— glikokolu.



Na zakończenie tej części poświęconej „analityce", a ściślej mówiąc identyfikacji kilku najpopularniejszych aminokwasów, jeszcze raz namawiam Cię do ich wykonania. Będzie to swoisty test Twojej pomysłowości i zdolności eksperymentatorskich. Odpowiedź, gdzie szukać poszczególnych aminokwasów znajduje się na końcu rozdziału.

Białka w kuchni

A teraz zgodnie z podtytułem, zajmiemy się białkami w kuchni.

Dlaczego tak się krzywisz?

Po pierwsze musisz pokonać zupełnie fałszywy wstyd. Ach tak, więc i Ty, mimo swego już znacznego zaawansowania w chemii, już na samo słowo „kuchnia" odkładasz książkę, bo jesteś zdania, że chemii nie godzi się szargać po patelniach i po garnkach. Proszę Cię, już pora wyzbyć się tego fałszywego wstydu. Wierz mi, w tego rodzaju głupich sądach celują specjalnie młodzi chemicy. Dziewczęta — miłośniczki chemii, mają najczęściej lepsze rozeznanie sprawy i wiedzą, że właśnie w kuchni zachodzi moc, i to bardzo ciekawych reakcji chemicznych oraz fizykochemicznych. Reakcje te są po prostu bardzo mało znane ogółowi i z zasady niedoceniane. Z kolei niezaprzeczalnym faktem jest, że najlepszymi kucharzami są jednak mężczyźni.

Stąd ogłaszam hasło: Od dziś frontem do kuchni i chemii spożywczej.

Problem przykro pachnący, ale ważny

Czy posiadany kawałek mięsa jest świeży czy też już nie? — oto jest pytanie. Jedni oglądają produkt, inni wąchają, a my chemicy, postaramy się uzyskać oznaczenie obiektywne i jednoznaczne.

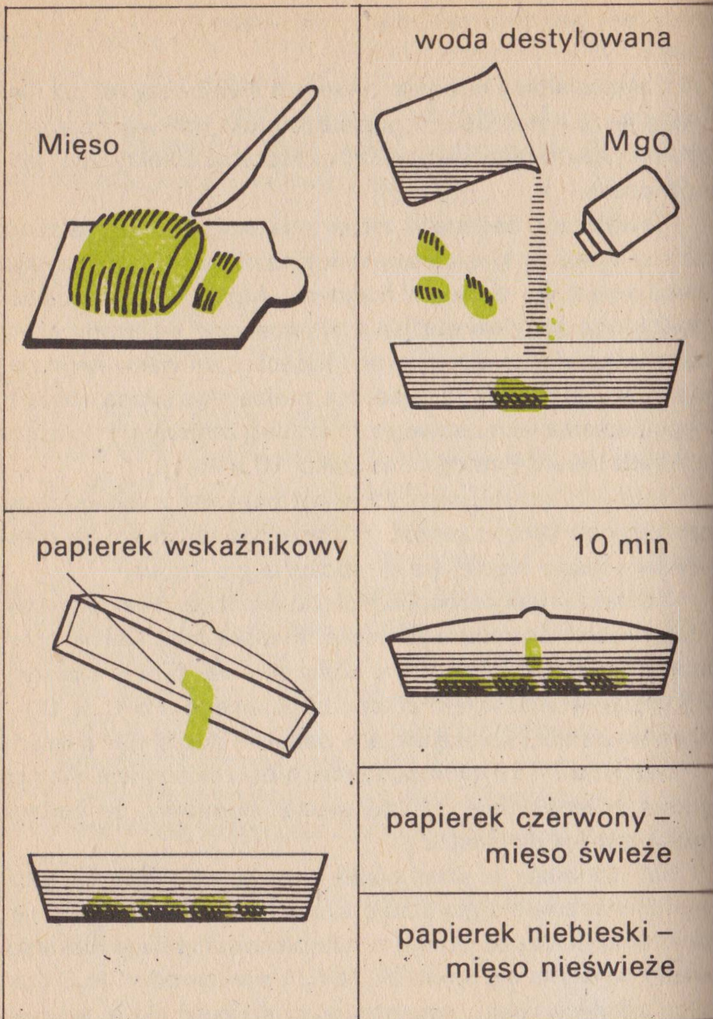
Kawałeczek badanego mięsa posiekaj możliwie drobno, umieść w małym krystalizatorku lub na płytce Petriego i posyp sproszkowanym tlenkiem magnezu, MgO, po czym całość zwilż wodą destylowaną. Na pokrywce, czyli od strony wewnętrznej przylep zwilżony wodą paseczek uniwersalnego papierka wskaźnikowego, albo, też zwilżonego wodą czerwonego papierka lakmusowego. Pokrywką zamknij krystalizatorek bądź płytkę Petriego i poczekaj 10 minut.

Jeżeli przed upływem 10 minut papierek zniebieszczeje, czyli wykaże odczyn zasadowy, nasze badane mięso nie grzeszy świeżością i lepiej go do spożycia nie używać.

I jeszcze druga próba. Do małej kolbki stożkowej wrzuć ok. 15 g drobno posiekanego mięsa. Pineską albo klejem przymocuj do dolnej płaszczyzny korka skrawek bibuły zwilżony 3% wodnym roztworem octanu ołowiawego, $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Korkiem zamknij kolbkę tak, aby papierek zawisł nad mięsem.

Jeżeli po 8—10 minutach pasek bibuły ściemnieje, albo co gorsze zczerwienieje, jest to sygnał alarmowy, że badane mięso jest już niejadalne.

Jak już wiesz, w skład białek tworzących mięso wchodzi aminokwas zawierający siarkę, cysteina. Jeżeli mięso jest nieświeże, czyli rozpoczęły się w nim pierwsze reakcje rozkładu, wtedy wydziela się amoniak, NH_3, i siarkowodór, H_2S (zapach zgniłych jajek). Amoniak rozpuszczając się w wodzie,


Mięso
woda destylowana
MgO
papierek wskaźnikowy
10 min
papierek czerwony – mięso świeże
papierek niebieski – mięso nieświeże

którą zwilżyliśmy papierek, nadaje jej odczyn zasadowy, co powoduje zmianę barwy papierka.

Z kolei siarkowodór, H_2S, reagując z octanem ołowiawym, daje czarny osad siarczku ołowiawego, PbS:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2S \rightarrow PbS + 2CH_3COOH$$

Białka i ich roztwory

Proponuje Ci teraz wykonanie kilku nowych doświadczeń chemiczno-kulinarnych.

Rozpuszczalność białka w wodzie:

10 g chudego, oczywiście surowego mięsa wołowego, drobno pokrojonego, umieść w zlewce i zalej 20 cm^3 destylowanej wody. Po 30 minutach 10 cm^3 tak otrzymanego roztworu wlej do probówki, dodaj 1 cm^3 stężonego HNO_3 i ogrzewaj. Po kilku minutach wystąpi wyraźna żółta barwa.

Radzę również wykonać próbę biuretową. I jej wynik będzie w pełni pozytywny.

A więc namacalnie się przekonałeś, że nawet w zimnej wodzie część białek mięsa ulega rozpuszczeniu.

— Jaki stąd wniosek? — pytasz.

Surowe mięso, jeżeli zachodzi potrzeba, należy płukać możliwie krótko, pod bieżącą wodą, a w żadnym przypadku nie trzymać go godzinami w wodzie. Inaczej wiele białka, a wraz z nim substancji smakowych i odżywczych utracimy niepotrzebnie.

Rozpuszczalność białka w roztworze soli

Te same kawałeczki mięsa, które moczyłeś w wodzie destylowanej, zalej teraz 20 cm^3 10% wodnego roztworu NaCl. Po 30 minutach roztwór NaCl zlej i w znany już sposób

przeprowadź z nim reakcję ksantoproteinową i biuretową. I tym razem wynik obu reakcji będzie pozytywny. Mianowicie w 10% roztworze NaCl rozpuszcza się białko zawierające globulinę.

Rozpuszczalność białka w kwasach i zasadach

Odcedzone z dwu poprzednich doświadczeń kawałeczki mięsa podziel na dwie porcje. Umieść je w oddzielnych probówkach i zalej:
— pierwszą próbkę 10 cm^3 stężonego HCl,
— drugą próbkę 10 cm^3 10% NaOH.
Obie probówki ogrzewaj ostrożnie. Po kilkunastu minutach ogrzewania do wrzenia w obu probówkach kawałeczki mięsa, o dziwo, znikną.

Widzisz stąd, że białka mięsa rozpuszczają się częściowo w wodzie, częściowo w 10% wodnym roztworze NaCl, natomiast całkowicie rozpuszczają się w gorących roztworach kwasów i wodorotlenków.

Fakt ten postaramy się zaraz wykorzystać praktycznie.

Białko mięsa rozpuszcza się w

zimnej wodzie

roztworze NaCl

kwasach

wodorotlenkach

Własna przyprawa do zup

Dokonamy teraz rozpuszczania, a ściślej mówiąc hydrolizy białka zwierzęcego, mianowicie twarogu w kwasie solnym.

Propozycja jest trochę szokująca i na pierwszy rzut oka trudno tu doszukać się związku z tytułem, ale proszę Cię o odrobinę cierpliwości.

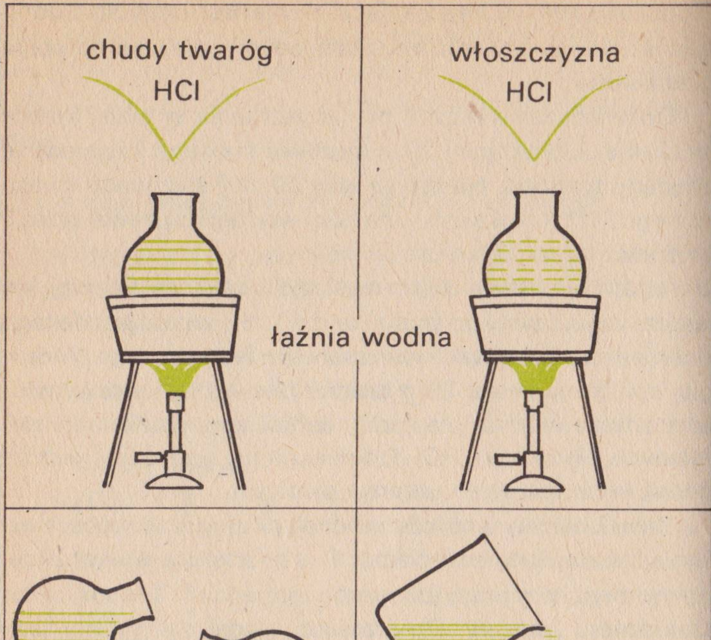
Doświadczenie zacznij od umieszczenia w małej kolbce stożkowej lub okrągłej 20 g możliwie suchego i koniecznie chudego twarogu. Następnie wlej 20 cm^3 stężonego kwasu solnego, HCl, kolbkę ustaw na łaźni wodnej i ogrzewaj przez 2 godziny.

Uwaga: Użyty kwas solny musi być chemicznie czysty lub jeszcze lepiej czysty do analiz (cz.d.a.). Nie wolno jest do tego doświadczenia używać kwasu solnego technicznego. W drugiej kolbce ogrzewaj 20 g drobno posiekanej surowej włoszczyzny, a więc selera, pora, cebuli, pietruszki, marchwi, zalanych 20 cm^3 5% HCl. Do mieszaniny tej możesz jeszcze dodać liście laurowe i ziarenka pieprzu.

Całość ogrzewaj na łaźni wodnej tak długo, aż zaobserwujesz silne zbrunatnienie cieczy. Gdy to nastąpi, wywar jarzynowy i zhydrolizowany już twaróg rozcieńcz 1 : 1 wodą, zmieszaj razem i przesącz. Do przesączu dodaj małymi porcjami kwaśny węglan sodu, czyli kupioną w aptece lub sklepie spożywczym tzw. sodę oczyszczaną, $NaHCO_3$. Gwałtowne burzenie się i pienienie roztworu wywołane jest reakcją zobojętniania kwasu solnego, czemu towarzyszy wydzielanie się CO_2.

$$HCl + NaHCO_3 \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Gdy już dodanie następnych porcji sody oczyszczanej nie powoduje wydzielania się CO_2, zobojętniony roztwór, w celu zagęszczenia, ogrzewaj na łaźni wodnej. Po wylaniu do płaskiego naczynia i skrzepnięciu, otrzymasz przyprawę, której smak przypomina kostki do zup i sosów. Zhydrolizowane


chudy twaróg
HCl
włoszczyzna
HCl
łaźnia wodna
rozcieńcz wodą 1 : 1
NaHCO3

białko nadaje przyprawie specyficzny smak bardzo zbliżony do mięsa, a sól kamienna powstająca w wyniku neutralizacji kwasu, działa konserwująco.

Działanie soli kamiennej na białka

Działanie to jest bardzo zróżnicowane i jednocześnie dla nas bardzo ważne. Wiesz już, że część białek, np. zawartych w mięsie, rozpuszcza się w 10% roztworze NaCl.
Ale to nie jest zasada.

Do probówki wlej 10 cm³ surowego (niegotowanego) mleka, dodaj odrobinę soli i całość ogrzej. Mleko matychmiast zważy się, czyli wydzieli się z niego sernik.

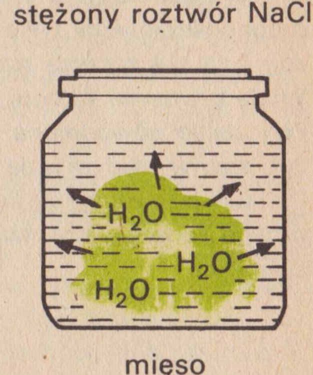
Teraz umieść w probówce drobno pokrojone kawałeczki surowego mięsa i posyp je obficie solą kamienną.

Po paru godzinach kawałeczki nasze zaczną „pływać" w żółtawym „sosie". Podobnie zachowują się posolone grzyby, słonina, śledzie.

Od dawna wiadomo, że sól, podobnie jak suszenie i wędzenie, zapobiega gniciu żywności, a więc rozwojowi bakterii. Suszenie i wędzenie, to są procesy dla nas jasne — usuwają one wodę z produktów, a bakterie na sucho się nie rozwijają.

A dlaczego sól niszczy bakterie?

Popatrz tylko na beczkę ze



śledziami albo na naczynie z peklowanym mięsem. Nie zobaczysz soli, którą użyto, tylko solankę, czyli gęsty roztwór soli.

Stare gospodynie mówią: sól wyciągnęła wodę ze śledzi czy z mięsa.

Ale my potrafimy wyjaśnić to dokładnie, naukowo. Mamy tu przecież do czynienia ze zjawiskiem fizycznym spotykanym i w wielu innych przypadkach — z osmozą.

Jeśli dwa roztwory, jeden bardziej stężony, a drugi słabszy, przegrodzimy błoną półprzepuszczalną, np. pergaminową, to woda zacznie wędrować przez błonę z roztworu mniej stężonego do bardziej stężonego. Podobnie jest w przypadku mięsa. Gdy znajdzie się ono w stężonym roztworze solnym albo nawet w samej soli, to zgodnie z prawem osmozy, woda zacznie z niego przenikać na zewnątrz.

Jednakże proces ten nie jest aż tak prosty, jak by to się mogło wydawać na pierwszy rzut oka. Po pewnym czasie słony roztwór zaczyna przenikać z powrotem do tkanki mięsnej, dlatego właśnie solone mięso jest po prostu słone.

Sól działa nie tylko na martwą tkankę mięsną, ale i na żywe drobnoustroje. Gdy tylko bakteria znajdzie się w roztworze soli i na nią zaczyna działać nieubłagane prawo osmozy. Woda z wnętrza bakterii wędruje do soli i bakteria zostaje zwyczajnie odwodniona. Utraciwszy wodę, albo nie może żyć, albo w każdym razie nie może się rozmnażać.

I tu właśnie kryje się sens tego prostego, a zarazem skutecznego sposobu stosowanego od wieków do konserwacji żywności.

Befsztyk czy „sztukamięs"?

Na pytanie, czy mięso przeznaczone na rosół i „sztukamięs" należy włożyć do wody zimnej czy gorącej, spoglądasz na mnie z politowaniem:

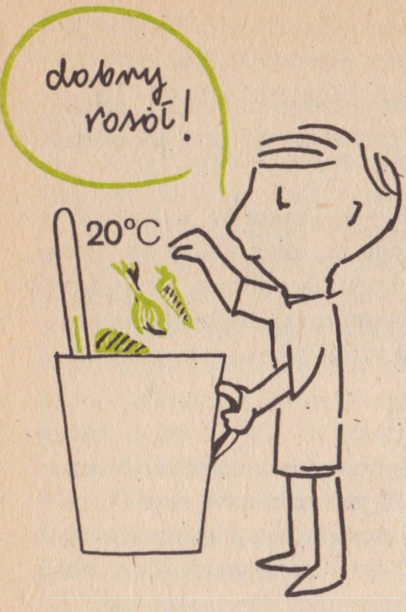
— Też wymyślił Pan problem? — obruszasz się. — A cóż to za różnica, czy mięso przeznaczone na rosół włożę do zimnej czy do gorącej wody? I tak i tak się ugotuje. Oczywiście, ugotuje się. Z tym faktem nie polemizuję. Chodzi mi tylko o to, co będzie w obu tych przypadkach ze smakiem mięsa i intensywnością rosołu.

Milczysz?

W takim razie zabierzemy się do wykonania kilku doświadczeń, wynik których w sposób jednoznaczny wyjaśni nam całą sprawę. Posiekaj możliwie drobno 20 g mięsa wołowego, umieść je w zlewce i zalej 50 cm^3 letniej wody. Zawartość zlewki często mieszaj.

Po 2—3 godzinach zlej ciecz znad mięsa i, jeżeli nie jest klarowna, przesącz ją przez sączek z bibuły. Teraz 5 cm^3 tak otrzymanej cieczy poddaj próbie biuretowej lub ksantoproteinowej, bowiem już zostało udowodnione, że zimna woda wypłukuje z mięsa białka.

Z kolei 10 cm^3 poprzednio otrzymanej cieczy ogrzewaj powoli w probówce do wrzenia. Gdy temperatura cieczy w probówce uzyska temperaturę 70—80°C, z łatwością zaobserwujesz, że zmętnieje. Nieco później, po paru minutach gotowania, w cieczy pojawią się drobne ciemne kłaczki. Pozwól temu osadowi opaść na dno probówki lub zgromadzić się na powierzchni. To, co się zebrało, to jest ścięte białko.



Jedną ze wspólnych cech białek jest nieodwracalne ścinanie się między innymi pod wpływem wysokiej temperatury.

Zastanawiasz się, co właściwie oznacza użyte tu pojęcie „nieodwracalnie".

Widzisz, niedługo się sam przekonasz, że rozpuszczone w wodzie białka można wytrącać w sposób odwracalny i nieodwracalny. W pierwszym przypadku wytrącone białko można ponownie rozpuścić w wodzie, natomiast w drugim — białka raz na zawsze tracą rozpuszczalność. Do tematu tego powrócimy jeszcze za chwilę, zaś obecnie skończmy nasze doświadczenia związane z rozpuszczalnością białek mięsa w wodzie.

20 g drobno posiekanej wołowiny zalej w zlewce 100 cm^3, ale koniecznie wrzącej wody i gotuj przez 2—3 minuty. Następnie mięso odcedź i zalej 50 cm^3 wody zimnej. Swoją „zupę" często mieszaj, a po 2 godzinach zlej sam płyn.

Spróbuj teraz w tej wodzie wykryć białko znanymi Ci już metodami. No i cóż? Wynik negatywny.

A spróbuj teraz wodę tę zagotować. Może się zetnie i wytrąci jakiś osad? I tym razem fiasko. — Nic się nie wytrąca.

To Cię zafrapowało. — Dlaczego tak jest? — pytasz.

Po prostu w badanej wodzie nie ma białka. Już samo zalanie mięsa wrzątkiem powoduje ścinanie się białek, które w zimnej wodzie uległyby rozpuszczeniu.

Badania wykazały, że w wodzie zimnej rozpuszcza się ok. 10% zawartego w mięsie białka. Nic więc dziwnego, że gdy chcemy uzyskać smaczny i esencjonalny rosół, mięso na ten cel przeznaczone trzeba koniecznie wkładać do wody zimnej. I w ten sposób wyjaśniliśmy sobie, że mięsa przeznaczonego na rosół nie należy wrzucać do wody gorącej.

Ale Ty masz jakieś zastrzeżenia:

— Mięso rosołowe, tzn. sztuka mięsa, czy jak Pan woli, po staroświecku, sztukamięs, trzeba wkładać do zimnej wody — mówisz. — Ale co to ma wspólnego z widniejącym w podtytule befsztykiem? Właśnie zamierzałem zająć się befsztykiem. — W przeciwieństwie do sztuki mięsa, befsztyk aby był smaczny, musimy smażyć krótko, ale za to na silnie rozgrzanej patelni. Jeżeli patelnia nie jest teflonowa, to oczywiście trzeba na niej poprzednio rozgrzać tłuszcz według gustu — smalec albo olej roślinny. Mięso jest złym przewodnikiem ciepła.



Dlatego, gdy położymy je na gorący tłuszcz, rozgrzewa się silnie tylko jego cienka warstewka. I to w tej warstewce białka ulegają ścięciu. Jeżeli po chwili befsztyk odwrócimy, to i jego druga stona ulegnie działaniu gorącego tłuszczu. Tym samym nasz kawałek mięsa, wewnątrz jędrny i soczysty, pokryty jest niczym pancerzem, warstewką ściętego białka. Ta właśnie warstewka skutecznie teraz zapobiega wypływaniu roztworu białek z mięsa na zewnątrz.

— A co się stanie — pytasz — jeżeli befsztyk będzie się smażyło powoli, w niskiej temperaturze?

Świat się nie zawali, a mięso nie stanie się trujące, tyle że nie tak już smaczne. Po prostu wiele soku opuści tkanki, a przez to befsztyk będzie suchy i twardy. Najlepiej przekonaj się o tym sam.

Rozpuszczalne i nierozpuszczalne

Powróćmy teraz do sygnalizowanego niedawno zjawiska wytrącania białek z wodnych roztworów.

Zacznij, proszę, od przygotowania zapasu materiału doświadczalnego, którym ma być;

— wodny roztwór białka jaja kurzego (1 : 20),

— wodny wyciąg z mięsa,

— wodny roztwór żelatyny lub kleju zwierzęcego (1 : 50),

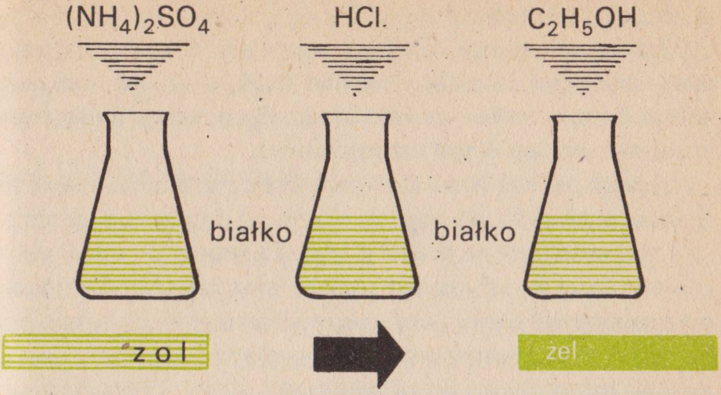
— wodny roztwór mleka (1 : 1).

Osobno przygotuj po 20 cm^3 stężonych roztworów:

— siarczanu amonu $(NH_4)_2SO_4$,

— kwasu solnego, HCl,

— alkoholu etylowego, C_2H_5OH.



Do któregokolwiek roztworu białka (ok. 10 cm^3), a więc np. do roztworu jaja kurzego, dodaj 1 cm^3 roztworu siarczanu amonu. Klarowny dotychczas roztwór zacznie stopniowo opalizować, mętnieć, aż w końcu wytrącą się drobne kłaczki. Osadem tym jest białko, które pod wpływem działania $(NH_4)_2SO_4$ z zolu przeszło w żel.

Aby wszystko stało się jasne, zapamiętaj, że każde ciało znajdujące się w stanie roztworu koloidalnego, nazywamy zolem. Zolem są więc wszystkie, na oko zupełnie klarowne i bezbarwne, wodne roztwory białek. Dodany do zolu $(NH_4)_2SO_4$ działa ścinająco, przez co zol przechodzi w osad — żel.

$$\text{zol} \xrightarrow{\text{koagulacja}} \text{żel}$$

Zebrany na dnie probówki żel białkowy odsącz i umieść w probówce napełnionej czystą wodą. Teraz zawartość probówki wstrząsaj przez parę minut.

No i co widzisz?

Osad, czyli właśnie żel białkowy, gdzieś się podział. Otrzymany przez Ciebie przez działanie $(NH_4)_2SO_4$ żel białkowy należy do tzw. żelów odwracalnych. Po prostu umieszczony w czystej wodzie ulega rozpuszczeniu.

Jednak nie każdy żel białkowy jest odwracalny. Zależy to przede wszystkim od czynnika powodującego koagualcję. I tak wiadomo, że białko ścięte działaniem wysokiej temperatury staje się już raz na zawsze nierozpuszczalne. Podobnie przedstawia się sprawa i z żelami białkowymi otrzymanymi przy użyciu soli metali ciężkich, np. ołowiu czy rtęci.

Spróbuj wkroplić do próbki mleka kilka kropli wodnego roztworu $Pb(NO_3)_2$ lub $Hg(NO_3)_2$. Strąci się serowaty osad. Stanowi go żel kazeiny, białka zawartego w mleku. Co istotniejsze, żel ten jest silnie związany ze środkiem koagulacyjnym. Jest to specjalnie ważne, bo osobom zatrutym metalami ciężkimi powinniśmy dawać i dajemy do picia mleko. Działanie mleka jako odtrutki np. u zecerów stykających się stale z ołowiem, polega na wiązaniu tego metalu przez żel kazeinowy.

Również i HCl, działając na zole białkowe powoduje wytrącanie się nieodwracalnych żeli.

A teraz do roztworu białka dodaj alkohol etylowy. I on również spowoduje koagulację i po pewnym czasie na dno probówki opadnie żel białkowy. Jednak wszelkie próby przeprowadzenia go ponownie w zol będą bezskuteczne. Po prostu żel białkowy wytrącony alkoholem jest nieodwracalny.

Fakt ten ma doniosłe znaczenie dla problemu alkoholizmu. Alkohol, a zwłaszcza alkohol wysokoprocentowy, powoduje daleko idące i co gorsze, nieodwracalne, zmiany w białkach

śluzówki i przewodu pokarmowego, a dalej wątroby, kory mózgowej i nerek. O zgubnym działaniu alkoholu na białka, a więc na organizm ludzki, powinni wiedzieć wszyscy, a w pierwszym rzędzie my, chemicy.

Jeszcze 3 doświadczenia

1. Probówkę napełnij do połowy wodnym roztworem mleka. Teraz do roztworu dosyp 1—2 g chlorku sodu, NaCl i zawartość probówki ogrzewaj do wrzenia parę minut. Bez specjalnego wysilania się zauważysz „warzenie się" mleka, z którego zaczyna wydzielać się biały kłaczkowaty osad. Osadem tym jest białko — kazeina. Pod wpływem działania na gorąco chlorku sodu, kazeina z zolu przechodzi w żel.



Z doświadczenia tego możesz wyciągnąć praktyczną radę, aby zupy mlecznej nigdy nie solić przed gotowaniem. Jeżeli więc zupę mleczną lubisz jeść na słono, to sól dopiero po ugotowaniu, najlepiej dopiero na talerzu.

2. Do probówki wlej 10 cm^3 wodnego roztworu kleju zwierzęcego i dodaj 0,5 cm^3 10% roztworu taniny lub soku z

galasów (patrz rozdział 8). Od razu roztwór kleju zmętnieje i po kilkunastu minutach na dno opadnie osad w wodzie nierozpuszczalny. W przeciwieństwie do poprzednio strąconych osadów, ten nie jest żelem czystego białka, lecz stanowi skomplikowane połączenie taniny lub zawartego w soku galasów kwasu galusowego z białkiem kleju.

Reakcja ta jest wykorzystywana praktycznie przy tzw. klarowaniu win taniną oraz przy garbowaniu skór. W jednym i drugim przypadku tworzą się nierozpuszczalne w wodzie połączenia białkowe.

3. Kawałeczek surowego mięsa umieść w zlewce i zalej formaliną. Po około 15 minutach mięso wyjmij i przyjrzyj mu się dokładnie. Jest ono białe i twardawe, wygląda, jakby było po krótkim gotowaniu. Prawie, że tak jest. — Gotowanie i działanie formaliny na surowe mięso mają wiele podobieństwa. I jedno i drugie powoduje ścinanie się białka. Dzięki temu formalina działa konserwująco i np. zanurzone w niej preparaty anatomiczne mogą być przechowywane latami. Pamiętaj jednak, proszę Cię o to usilnie, że „zakonserwowane" działaniem formaliny mięso w żadnym przypadku nie nadaje się do spożycia.

Gdzie występuje jaki aminokwas?

A oto w jakich substancjach białkowych najczęściej występują aminokwasy poznane przez nas na początku tego rozdziału:

cysteina — tkanki zrogowaciałe, a więc głównie pióra, włosy, sierść, kopyta, rogi oraz żółtka jaj;

glikokol — praktycznie występuje we wszystkich białkach, w największej jednak ilości w białkach tkanki łącznej, żelatynie, klejach zwierzęcych;

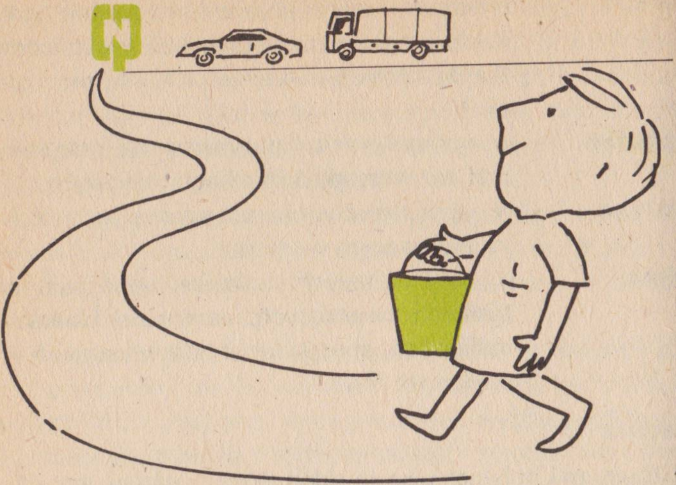
tryptofan — w antybiotykach, np. tyrocyzynie oraz niemal we wszystkich białkach roślinnych;

tyrozyna — w największych ilościach występuje w białku zwierzęcym — mięsie;

walina — w bardzo małych ilościach występuje w białkach zwierzęcych, zawsze w białkach roślinnych, specjalnie obficie występuje w nasionach lnu.

Żelatyna

Głównym i najważniejszym składnikiem żelatyny jest glikokol. Nie wykryjesz więc w niej cysteiny, tyrozyny, ani tryptofanu. Czasami natomiast udaje się wykryć ślady waliny.



LIT I MYDŁA LITOWE

Prezentacja bohatera i jego rodziny

Wydaje mi się, że gdy przeczytałeś tytuł tego rozdziału, dostrzegłem na Twojej twarzy zawód czy rozgoryczenie. — Oho, — pomyślałeś sobie — na pewno będzie znowu jakiś teoretyczny, nudny kawałek. A tymczasem pomyliłeś się i to bardzo. Najlepiej nie zwlekając bierz się do czytania.

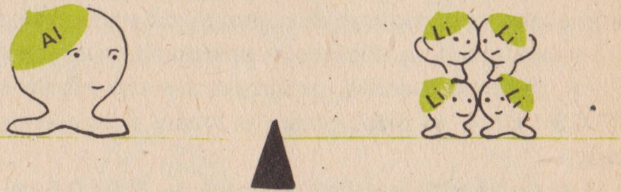
Lit jest metalem miękkim barwy srebrzystej, prawie dwukrotnie lżejszym od wody. Przeczytaj ostatnie zdanie jeszcze raz tak, aby zapadło Ci w pamięć. Z metali, z którymi stykasz się na co dzień, najlżejsze jest aluminium, które jest 2,7 raza cięższe od wody. A lit jest nieomal 2 razy lżejszy od wody. Zwróć też

uwagę na dwie temperatury: jego temperatura topnienia jest stosunkowo niska, bo 186°C, za to temperatura wrzenia jest nieproporcjonalnie wysoka — aż 1336°C.

Lit na powietrzu natychmiast się utlenia, a w zetknięciu z wodą i alkoholem przechodzi w wodorotlenek LiOH, i równocześnie wydziela się atomowy wodór in statu nascendi:

$$H_2O + Li \rightarrow LiOH + H \uparrow$$

I tu już wiadomość praktyczna. — Wodorotlenek litu LiOH jest bardzo ważnym dodatkiem do elektrolitu akumulatorów zasadowych, bo zwiększa ich pojemność i zdecydowanie zmniejsza procesy samorozładowania.



Powróćmy jeszcze na moment do samego litu, bo to nie jest metal banalny. 0,1% dodatek lekkiego i miękkiego litu metalicznego wybitnie podnosi twardość i wytrzymałość różnych stopów. Choćby taki przykład: wprowadzenie 0,2% litu do ołowiu podnosi jego wytrzymałość mechaniczną niemal czterokrotnie. Podobnie jest zresztą i w przypadku stopów glinu, magnezu oraz cynku. Tymczasem jeśli w przepisie na przeprowadzenie jakiegoś efektownego doświadczenia pojawią się związki litu, np. LiOH czy LiCl, Ty i zdecydowana większość młodych chemików odkłada z rozdrażnieniem książkę lub czasopismo. Ich zdaniem autor pozwala sobie na

kpiny podając doświadczenia nierealne do przeprowadzenia. Bo, z goryczą mówi:

— Łatwo się pisze „Odważyć 0,5 g LiOH", ale przecież lit i jego związki praktycznie biorąc są niedostępne.

Ej, czy aby na pewno? Czy przypadkiem nie stykasz się niemal na co dzień ze związkami litu, nic o tym nie wiedząc? Nie wierzysz? Dać przykład?

— Proszę bardzo. Czy według Ciebie stacja benzynowa jest placówką leżącą w zasięgu każdego chemika amatora? Bo według mnie — tak. Oczywiście na stacji CPN nie próbuj kupić metalicznego litu ani też jego czystych związków, ale zadowól się smarem stałym do łożysk toczonych o nazwie ŁTI-13 lub ŁT-4. Smary te, w języku potocznym niesłusznie zwane towotami, służą między innymi do smarowania łożysk w samochodach, motocyklach, traktorach, maszynach rolniczych. Jeżeli dokładniej przyjrzysz się etykietkom smarów ŁTI-13 i ŁT-4, to przeczytasz, że smary te zawierają mydła litowe.

I w ten sposób jesteśmy w domu. — Małe 0,5 kg opakowania smaru ŁT są dla chemika amtora źródłem związków litu, których smary te zawierają, w zależności od gatunku, od 6 do 12%.

Dygresja o smarach stałych

Ponieważ naszym „litonośnym" surowcem będą smary ŁT, celowym jest abyś poznał bliżej skład i właściwości tych wyrobów. Ogólnie biorąc smary stałe i półstałe składają się z oleju smarowego i zagęszczenia. Najczęściej są to więc oleje mineralne (uzyskane podczas przerobu ropy naftowej) „ut-

wardzone" zagęszczeniami. Aż trudno w to uwierzyć, ale już 5—10% dodatek zagęszczacza zamienia płynny olej mineralny w smar stały, w produkt o konsystencji stałej.

— To coś podobnego do galaretki — mówisz.

Tak, masz rację, możemy się tu uciec do porównania z galaretką. Niezależnie czy będzie to czerwona galaretka wiśniowa, żółta cytrynowa, czy zielona agrestowa, każda z nich gotowa do spożycia zawiera ponad 90% wody, ok. 5—7% żelatyny, a resztę stanowią: cukier, barwniki, środki zapachowe.

Rolę żelatyny w galaretkach, w przypadku smarów stałych spełniają różne mydła. Są to mydła barowe, glinowe, litowe, sodowe, strontowe i wapniowe. Dziwią Cię te nazwy?

W takim razie, ponieważ egzaminowanie Ciebie nie jest moim celem, powiem sam, że mydłami nazywamy sole pow-



stające przez zobojętnienie kwasów tłuszczowych wodorotlenkami metali. Używane przez Ciebie mydło toaletowe stanowi mieszaninę soli sodowych kwasów tłuszczowych, konkretnie kwasu palmitynowego i stearynowego. A czy znasz fakt tworzenia się szarego nierozpuszczalnego osadu w przypadku mycia czy prania w wodzie twardej?

— Tak — kiwasz głową.

Otóż, w wyniku reakcji mydła ze związkami wapnia tworzy się nierozpuszczalne mydło wapniowe, czyli palmitynian i stearynian wapnia. To, co przeszkadza akurat w gospodarstwie domowym, bywa pożyteczne w technice. Właśnie takie nierozpuszczalne w wodzie mydła wapniowe, barowe czy litowe, są doskonałymi zagęszczaczami do produkcji smarów stałych.

Ponieważ widzę, że temat Cię zainteresował, w telegraficznym skrócie zapoznam Cię z właściwościami, jakie poszczególne mydła metaliczne, użyte jako zagęszczacze, nadają smarom stałym.

Smary barowe — odznaczają się wysoką temperaturą topnienia, odpornością na wodę i roztwory koloidalne; umożliwia to stosowanie tych smarów do łożysk pracujących w wysokich temperaturach i wilgoci.

Smary glinowe — odznaczają się dużą plastycznością, przezroczystością i niewrażliwością na wodę; stosuje się je specjalnie do łożysk kosztownych maszyn i urządzeń.

Smary litowe — odznaczają się wysoką plastycznością, odpornością na działanie wody oraz wysokiej i niskiej temperatury. Dzięki dużej zdolności zagęszczającej, mydła litowe umożliwiają produkcję smarów stałych z bardzo rzadkich olejów. Smary litowe mogą pracować w granicach temperatur od —60° do 120°C.

Smary strontowe — odznaczają się odpornością na działanie benzyn i wody morskiej; stosuje się je w okrętownictwie.

Smary sodowe — są tanie, łatwe w produkcji, lecz nieodporne na wilgoć oraz niskie i wysokie temperatury; stosowane są do prostych tanich maszyn.

Smary wapniowe — są odporne na wilgoć, lecz ich zakres temperatur pracy jest wąski: 45—90°C.

Jak wynika z tego krótkiego przeglądu, smary litowe odznaczają się poważnymi zaletami i dlatego smary stałe z ich zawartością są szeroko stosowane w technice.

Jak wydzielić związki litu?

Wiesz już, że naszym surowcem będą smary stałe ŁTI-13 lub ŁT-4, zawierające jako zagęszczacz mydło litowe.

Otóż do wyrobu tego rodzaju smarów stosowana jest sól,

stearynian litu — $CH_3(CH_2)_{16}COOLi$. Jest to więc, jak widzisz, kwas tłuszczowy stearynowy zbudowany z łańcucha liczącego 17 atomów węgla, zobojętniony wodorotlenkiem litu LiOH.

$$CH_3(CH_2)_{16}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + LiOH \rightarrow CH_3(CH_2)_{16}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OLi\end{matrix} + H_2O$$

W wyniku reakcji zobojętniania wydziela się woda, a atom wodoru grupy kwasowej COOH zostaje zastąpiony atomem litu.

Stanęliśmy więc wobec zagadnienia, jak możliwie najprędzej i do tego prostymi środkami wydobyć ze smaru stałego stearynian litu?

Substancja ta jest ciałem stałym o temperaturze topnienia 221°C i rozpuszcza się nieźle w alkoholu etylowym.

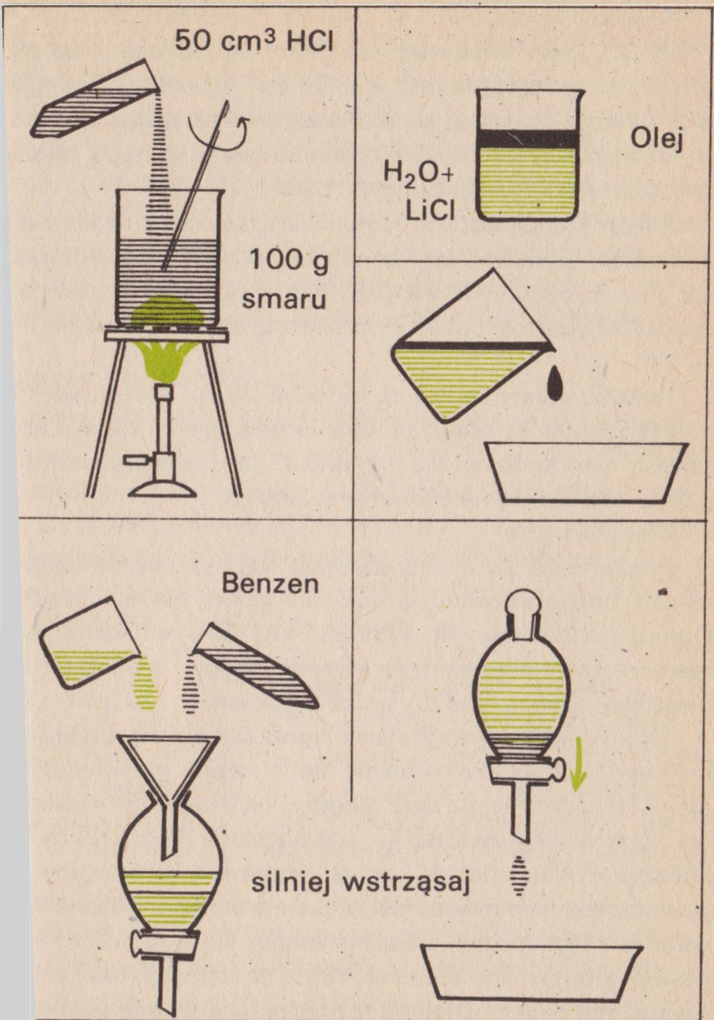
— Więc stearynian litu można by ze smaru stałego wyekstrahować alkoholem — proponujesz.

A ja dodam — teoretycznie — bo taka ekstrakcja jest żmudna, wymaga wielokrotnego operowania dużymi ilościami alkoholu, który następnie trzeba odparowywać.

Stąd radzę Ci zrezygnować z korzystania ze stearynianu litu i związek ten przetworzyć na inny, dobrze w wodzie rozpuszczalny. I tak np. pod wpływem działania kwasu solnego stearynian litu ulega rozpadowi, przy czym powstaje ponownie kwas stearynowy i chlorek litu:

$$CH_3(CH_2)_{16}COOLi + HCl \rightarrow CH_3(CH_2)_{16}COOH + LiCl$$

Chlorek, w przeciwieństwie do stearynianu rozpuszcza się dobrze w wodzie.


50 cm3 HCl
100 g
smaru
H_2O+
LiCl
Olej
Benzen
silniej wstrząsaj

A więc — do dzieła.

W 250 cm^3 zlewce umieść około 100 g smaru stałego zawierającego związki litu, wlej 50 cm^3 5% kwasu solnego, HCl, i całość ogrzewaj stale mieszając. Pod wpływem podwyższonej temperatury, oraz działania kwasu solnego, zajdzie cały cykl reakcji chemicznych i fizycznych.

Z reakcji chemicznych najważniejsza jest dla nas reakcja podwójnej wymiany, jaka zachodzi pomiędzy stearynianem litu a kwasem solnym. Jak już wiesz, w jej wyniku powstaje między innymi doskonale w wodzie rozpuszczalny chlorek litu — LiCl.

Rozkład stearynianu litu, który w smarze stałym spełnia rolę zagęszczacza oleju, powoduje całą lawinę reakcji fizycznych. Oto pozbawiona „szkieletu" mydłowego, struktura smaru rozpada się na elementy składowe.

Co to oznacza?

Po pierwsze uwolniony olej, jako lżejszy, zaczyna się gromadzić na powierzchni, a pod nim zbiera się faza wodna. Oprócz potrzebnego nam chlorku litu, faza wodna zawiera resztki nieprzereagowanego kwasu solnego i nieorganiczne dodatki wprowadzane do smarów stałych.

Skoro więc Twój smar stały ulegnie całkowicie rozkładowi i rozwarstwieniu, zlej ostrożnie niepotrzebną górną warstwę oleju. Teoretycznie już teraz mógłbyś przystąpić do wydzielania z fazy wodnej związku litu, ale pośpiech taki drogo by Cię kosztował. Nie zapomnij, że na warstewce fazy wodnej na pewno pływają mniejsze lub większe oka oleju. Właśnie nieusunięcie tych resztek oleju zemściłoby się srogo. Oto każdy następny otrzymany preperat, każde naczynie, byłoby zanieczyszczone olejem. Dlatego też radzę fazę wodną przelej do

rozdzielacza, dodaj 20—30 cm³ benzenu lub benzyny ekstrakcyjnej, całość silnie wstrząsaj przez parę minut, po czym odstaw. Podczas wytrząsania w benzynie czy benzenie rozpuszczeniu ulegnie resztka zawartego w fazie wodnej oleju. Po ustaniu się i rozwarstwieniu mieszaniny spuść dolną fazę wodną. Opisaną czynność ekstrakcji resztek oleju rozpuszczalnikiem organicznym powtórz 2—3 razy. Oczywiście górnej części benzyny czy benzenu nie wylewaj, lecz gromadź w szczelnie zamykanym naczyniu. Z czasem, gdy się płynu zbierze więcej, dokonasz oczyszczenia przez destylację.

Chlorek litu surowcem

Kolejnym Twoim zadaniem będzie teraz wyosobnienie z fazy wodnej związku litu w możliwie czystej postaci. Z uwagi na obecność kwasu solnego oraz bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie, chlorek litu do tego stanowczo się nie nadaje. Wobec tego skorzystaj z pomocy tablic fizykochemicznych, z których wynotujmy rozpuszczalność w wodzie popularnych związków litu. A oto co tam znajdziemy:

związek	rozpuszczalność w g/100 cm³ wody			
	0°C	20°C	50°C	100°C
LiCl	67	78	97	127
Li_2SO_4	26	34	35	23
Li_2CO_3	1,5	1,3	1,1	0,7
$LiNO_3$	53	82	175	218
LiOH	12	13	15	17

Jak widzisz z tej tabelki, rozpuszczalność związków litu charakteryzują anomalie. Jednocześnie z danych tych wynika, że z wymienionej piątki związków najmniej rozpuszczalny jest

węglan. Jest to dla Ciębie fakt podwójnie korzystny. Po pierwsze z posiadanej mieszaniny stosunkowo łatwo wydzielisz za chwilę nierozpuszczalny Li_2CO_3, a dalej, wiadomo, że węglany są świetnym surowcem do kolejnych syntez i przekształceń.

Konkretny przepis:

Do posiadanej fazy wodnej umieszczonej w dużej zlewce dodaj, silnie mieszając, stały węglan sodu, Na_2CO_3. Początkowo rozpocznie się burzliwa reakcja zobojętniania reszty kwasu solnego, czemu towarzyszy obfite wydzielanie się CO_2. Następnie zajdzie potrzebna nam reakcja podwójnej wymiany:

$$2LiCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + Li_2CO_3\downarrow$$

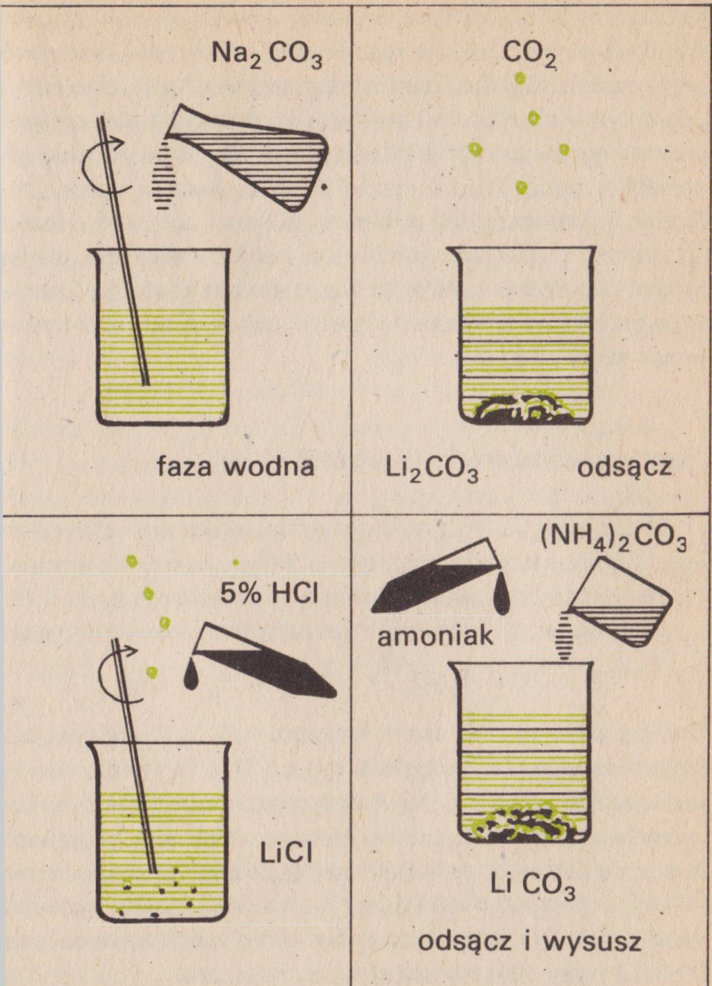
W wyniku tej ostatniej, na dno zlewki opadnie bardzo trudno rozpuszczalny, białawy osad Li_2CO_3. Co prawda jest on jeszcze silnie zanieczyszczony, ale damy sobie i z tym radę. Radzę więc zbierz i odsącz strącony osad, a w celu oczyszczenia przenieś go do zlewki i dodaj stale mieszając 5% kwas solny HCl.

W wyniku reakcji:

$$Li_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2LiCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

powstaje teraz chlorek litu i obficie wydziela się CO_2. Staraj się unikać nadmiaru HCl. Dodawanie jego wstrzymaj natychmiast, gdy w zlewce cały osad ulegnie już rozpuszczeniu. Jeżeli roztwór jest mętny albo pływają w nim zanieczyszczenia, to go ogrzej i przesącz.

Teraz po ostudzeniu dodawaj małymi porcjami, stale mieszając, 20% wodny roztwór węglanu amonu $(NH_4)_2CO_3$, zal-


Na_2CO_3
faza wodna
CO_2
Li_2CO_3
odsącz
5% HCl
LiCl
$(NH_4)_2CO_3$
amoniak
Li CO_3
odsącz i wysusz

kalizowany paru kroplami amoniaku. Pod wpływem dodatku węglanu amonu zacznie się natychmiast stącać biały osad węglanu litu, Li_2CO_3. Osad odsącz, przemyj na sączku, ale nie wodą tylko alkoholem i wysusz. Temperatura suszenia nie powinna przekroczyć 110°C. Czysty $LiCO_3$ tworzy bezbarwne kryształy, topiące się w temp. 618°C. Jest on praktycznie nierozpuszczalny w alkoholu etylowym i acetonie. Rozpuszczalność Li_2CO_3 w wodzie jest bardzo mała, lecz co jest bardzo ciekawe — maleje ze wzrostem temperatury. Chociaż w przypadku większości związków rośnie wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalnika.

Poprzez siarczan do wodorotlenku

Proponuję Ci teraz cykl przemian, w których z węglanu litu, Li_2CO_3, otrzymasz siarczan Li_2SO_4, a następnie wodorotlenek, potrzebny do akumulatorów zasadowych — LiOH.

Etap pierwszy będzie polegał na przeprowadzeniu reakcji

$$Li_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + H_2O \text{ i } CO_2 \uparrow$$

Do 49 g 20%-ego kwasu siarkowego, H_2SO_4, dodaj porcjami, stale mieszając, 7,5 g węglanu litu, Li_2CO_3. Roztwór pieni się, ponieważ powstaje CO_2. Pod koniec dodawania węglanu roztwór węglanu podgrzewaj do wrzenia tak, aby węglan rozpuścił się i aby wydzielił się cały CO_2. Po zakończonej reakcji roztwór powinien mieć odczyn słabo kwaśny. Gdyby jednak odczyn był alkaliczny albo znów silnie kwaśny, dodaj albo trochę kwasu siarkowego albo węglanu litu.

Tak otrzymany roztwór przesącz na gorąco, odparuj w

parownicy i pozostaw na dobę do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsącz i przemyj niewielką ilością zimnej wody. Natomiast przesącze zagęść do nowej krystalizacji. Sól — siarczan litu susz na powietrzu. Otrzymany związek, sól jednowodna, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, suszona przez kilka godzin w temperaturze 130°C, przechodzi w sól bezwodną.

Siarczan litu ma postać bezbarwnych kryształów nie rozpuszczalnych w acetonie, eterze i alkoholu.

Przechodzimy teraz do realizacji etapu drugiego. Jego przewodnim motywem będzie następująca reakcja podwójnej wymiany

$$Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow 2LiOH + BaSO_4\downarrow$$

W zlewce umieść gorący, już przesączony roztwór 13 g jednowodnego siarczanu litu w 50 cm^3 wody destylowanej. Ciecz podgrzej do wrzenia i wlej do niej gorący, też już przesączony roztwór 32 g wodorotlenku barowego, stale mieszając i gotując roztwór. W ten sposób otrzymasz biały, bardzo drobny osad siarczanu barowego, $BaSO_4$. Próbkę cieczy zbadaj na obecność jonów siarczanowych chlorkiem barowym, i na obecność jonów barowych rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Jeżeli próby wypadną pozytywnie, to do roztworu dodawaj ostrożnie, kroplami i stale mieszając, roztwór siarczanu litowego albo wodorotlenku barowego tak długo, aż roztwór nie będzie już zawierał wolnych jonów barowych ani siarczanowych. Roztwór sącz teraz na gorąco i zagęść przez odparowanie aż do pojawienia się kryształów. Następnie roztwór ostudź, odsącz kryształy jednowodnego wodorotlenku litowego, $LiOH \cdot H_2O$, przemyj je delikatnie zimną wodą i susz w strumieniu powietrza.

Jeżeli kryształy suszysz w temperaturze ok. 115°C, to tracą one cząsteczkę wody i przechodzą w bezwodny wodorotlenek litowy. Przez zagęszczenie ługu pokrystalicznego otrzymasz jeszcze dalszą porcję związku. Pamiętaj że wodorotlenek litowy, który ma nie zawierać już śladów krzemionki, otrzymasz tylko przez odparowywanie roztworu w naczyniu srebrnym lub platynowym, ponieważ wodorotlenek litu nieznacznie rozpuszcza szkło i porcelanę. W Twoim przypadku nie odgrywa to właściwie żadnej roli. Ale co szkodzi przy okazji dowiedzieć się czegoś ciekawego, prawda?

Do otrzymania wodorotlenku litowego zamiast wodorotlenku barowego możesz też użyć czysty wodorotlenek wapniowy, $Ca(OH)_2$, ale, uprzedzam, otrzymany produkt będzie już mniej czysty.

Konieczne wiadomości z analityki

Nawet początkujący chemik eksperymentator wie dobrze, jak trudnym zadaniem jest wykrywanie i identyfikacja potasowców, a więc pierwiastków litu, sodu i potasu. Trudności te wypływają z bardzo podobnych właściwości fizykochemicznych, doskonałej rozpuszczalności większości związków oraz współwystępowaniu potasowców.

Zadanie będzie więc trudne, ale wierzę, że zaatakujesz je ambitnie.

Do doświadczeń obrazujących metody wykrywania litu radzę użyć jego sól, chlorek LiCl. Chlorek bardzo łatwo otrzymasz z węglanu Li_2CO_3 przez rozpuszczenie go w kwasie solnym. Wysuszony w temperaturze 250--300°C $LiCl \cdot 2H_2O$

traci wodę krystalizacyjną. A teraz uwaga — bezwodny LiCl w przeciwieństwie do NaCl i KCl rozpuszcza się w eterze oraz alkoholu amylowym.

Do najbardziej typowych, bardzo mało w wodzie rozpuszczalnych związków litu należą: znany Ci już węglan oraz fosforan. Natomiast węglany i fosforany sodu i potasu są doskonale w wodzie rozpuszczalne.

Do dwu probówek wlej po 2—3 cm^3 rozcieńczonego wodnego roztworu LiCl.

Do pierwszej probówki dodaj roztwór dowolnego węglanu, np. $(NH_4)_2CO_3$. Od razu strąci się biały osad Li_2CO_3. Osad ten strącają węglan sodu, potasu a nawet węglan amonu i to w obecności wodorotlenku amonu.

Z kolei zawartość drugiej probówki zalkalizuj 1—2 kroplami amoniaku, po czym dodaj 2—3 cm^3 roztworu ortofosforanu sodowoamonowego, $Na(NH_4)HPO_4$ albo ortofosforanu amonowego $(NH_4)_2HPO_4$.

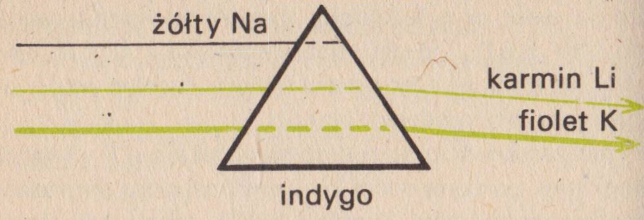
W jednym i drugim przypadku strąca się biały osad ortofosforanu litu — $2Li_3PO_4 \cdot H_2O$. Ten nasz nowy osad rozpuszcza się w kwasach, a silnie ogrzewany topi się bez rozkładu.

I jeszcze kilka ciekawostek.

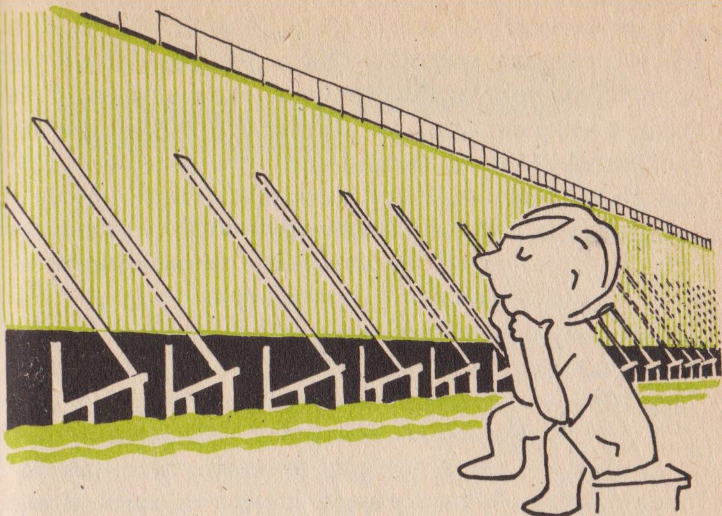
W przeciwieństwie do sodowego, octan magnezowo-uranylowo-litowy w wodzie dobrze się rozpuszcza. I dalej, w przeciwieństwie do potasu, wodorowinian nadchloranu i chloroplatynian litu, są w wodzie bardzo dobrze rozpuszczalne.

I już na samo zakończenie kilka słów o analizie płomieniowej. Jak wiesz, związki potasowców wprowadzane do płomienia palnika gazowego barwią go, każdy na inny, dla siebie charakterystyczny, kolor.

Pary samego litu barwią płomień na kolor karminowy. Niestety wszędobylski sód, nadający płomieniowi barwę żółtą, bardzo skutecznie maskuje obecność litu. Dlatego, aby na drodze prostej analizy płomieniowej można było wykrywać lit w obecności sodu i potasu, musisz z czterech kawałeczków szkła albo metapleksu (polimetakrylan metylu) wykonać pryzmat cieczowy. Pryzmat taki napełnij wodnym roztworem niebieskiego barwnika indygo. Spójrz na umieszczony obok



schemat. — Cienka warstewka cieczy, tuż przy wierzchołku pryzmatu zatrzymuje żółte promienie emitowane przez sód, natomiast różowofioletowe promienie potasu i karminowe litu przepuszczane są całkowicie.

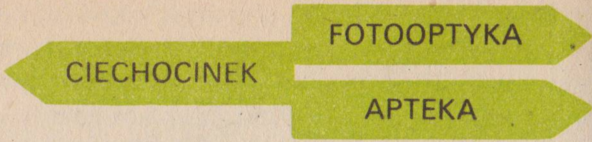


BROM, JEGO ZWIĄZKI I ANALITYKA

Przedstawię Ci teraz szereg doświadczeń, w których głównym bohaterem będzie brom, albo związki bromu. Przy tej okazji poznamy też bliżej jego rodzinę. Oczywiście, zgodnie z tytułem rozdziału, zahaczymy również o ciekawe sprawy analityczne.

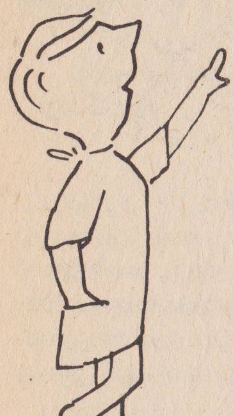
Gdzie zacząć poszukiwania?

Wbrew pesymistycznym nastrojom pewnego odłamu eksperymentatorów, którzy czekają z założonymi rękami aż potrzebne im odczynniki spadną z nieba, zapewniam Cię, że



sprawa zdobycia preparatów zawierających związki bromu nie przedstawia się wcale tak beznadziejnie.

Ponieważ niedowierzanie maluje się na Twojej twarzy, proszę, rozejrzyj się tylko uważnie naokoło.



I tak, jednym ze stałych składników wywoływaczy fotograficznych, spełniającym rolę tzw. środka klarującego, jest bromek potasu, KBr. Stąd bromek potasu możesz próbować nabyć w sklepach z artykułami fotograficznymi, albo, w ostateczności, wyodrębnić go samemu z gotowego już wywoływacza.

Następnymi, w pełni dostępnymi źródłami związków bromu są:

— sól Ciechocińska, Iwonicka lub Zabłocka,

— ług pokrystaliczny Ciechociński lub Inowrocławski*).

---

*) Ługi:
znaczenie pierwsze, nazwa zwyczajowa roztworów wodnych mocnych zasad, np. ług sodowy jest to roztwór wodorotlenku sodowego, NaOH; znaczenie drugie: ciecze pozostałe po krystalizacji, stąd ługi pokrystaliczne.

Trzy wymienione sole są to substancje stałe, otrzymywane przez odparowanie wody z naturalnych solanek. Same nazwy soli wskazują, z jakiej miejscowości one pochodzą. Fakt ten nie jest bez znaczenia, ponieważ zawartość bromu w poszczególnych solankach jest różna. Mianowicie w 1000 g soli Iwonickiej znajdziesz przeciętnie 1,08 g jonów Br^-, a Ciechocińskiej — 1,28, w soli Zabłockiej ilość ta dochodzi aż do 2,36 g.

A ługi pokrystaliczne? Te sprzedawane są w postaci stężonych wodnych roztworów, jak nazwa wskazuje, pozostałości po wykrystalizowaniu soli kamiennej. Nazwy poszczególnych ługów pokrystalicznych brane są od nazw miejscowości, z których pochodzą zagęszczone naturalne solanki.

Jak pewnie wiesz, i w Ciechocinku i w Inowrocławiu naturalne solanki są zagęszczane przez odparowanie wody. Zabieg ten prowadzony jest początkowo na tężniach, a następnie w tzw. panwiach, czyli wielkich wannach warzelniczych. Po odparowaniu wody i wykrystalizowaniu chlorku sodu, NaCl, ług pokrystaliczny jest jeszcze źródłem soli jodu i bromu. Przeciętnie w 1000 g ługu jest 1,1—1,5 g anionów Br^-.

Nie muszę Cię już chyba więcej zachęcać, skoro chcesz wykonać doświadczenia z bromem. Wiesz już, że musisz zacząć albo od pójścia do sklepu fotograficznego, albo do apteki.

Niewielkie ilości bromu, ale w pełni wystarczające do poznania ciekawych właściwości soli tego pierwiastka, otrzymasz z jego związków za pomocą chloru.

Ponieważ wydaje Ci się to dziwne, przypomnę tu doświadczenie z bezprądowym miedziowaniem stali. Jak wiesz, zanurzenie stalowego przedmiotu w roztworze soli miedzi powoduje częściowe roztworzenie się stali, przy czym równoważna ilość miedzi wydziela się z roztworu i osiada na przedmiocie stalowym. Dzieje się tak dlatego, że w szeregu napięciowym metali miedź ma wyższy potencjał od żelaza. Temat ten jest szeroko omówiony w innej książce z naszej serii, a mianowicie w „Galwanotechnice domowej".

Idźmy dalej. — Podobnie do kationów, również i aniony mają swój szereg napięciowy i poszczególne atomy, przechodząc w aniony, powodują przejście równoważnej ilości innych anionów w atomy, a dalej — cząsteczki.

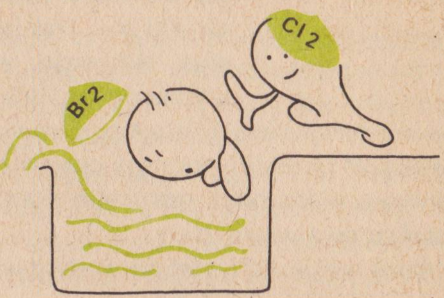
Pozwól, że w tym miejscu założę, że jesteś szczęśliwym posiadaczem bromku sodu lub potasu. Jeżeli mój optymizm jest nawet naiwny, to musisz mi to wybaczyć i razem ze mną tylko teoretycznie prześledzić poniższe doświadczenie po to, aby pewne rzeczy poukładały się w Twojej głowie.

Tak więc w 10 cm^3 wody wlanej do dużej probówki rozpuść odrobinę (0,1—0,2 g) bromku sodu, $NaBr$ lub bromku potasu, KBr. Do tak przygotowanego roztworu dodaj, ale — uwaga — dosłownie 2—3 krople świeżo wykonanej wody chlorowej. Przypominam, że ten popularny i w wielu doświadczeniach ważny odczynnik otrzymasz przez nasycenie możliwie jak najzimniejszej wody gazowym chlorem, Cl_2. Nie-

stety odczynnik jest bardzo nietrwały i dlatego przyrządza się go bezpośrednio przed użyciem. Po dodaniu do naszej probówki z roztworem KBr 2—3 kropli wody chlorowej, cały płyn zabarwi się lekko na żółto. Reakcję zachodzącą w probówce zapisać możesz tak:

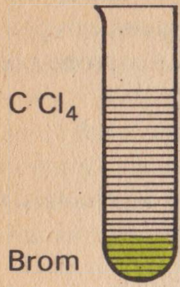
$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow Br_2 \uparrow + 2Cl^-$$

— A więc mamy tu reakcję podobną do wypierania z roztworów jednego metalu przez drugi — sam już teraz zauważasz.



Masz rację. Oto obojętne cząsteczki chloru, Cl_2, przechodząc do roztworu, tworzą aniony Cl^-. Jednocześnie równoważne ilości anionów bromu, Br^-, przechodzą w obojętne atomy, a te dalej w cząsteczki Br_2. Jeżeli natomiast chodzi o barwę roztworu, to właśnie wydzielone w probówce cząsteczki bromu, częściowo rozpuszczalne w wodzie, zabarwiły roztwór na żółto.

Teraz do tej samej probówki dodaj 1 cm^3 czterochlorku węgla, CCl_4 i po zamknięciu probówki korkiem, całość mocno wstrząsaj, i wreszcie odstaw do stojaczka na 2—3 minuty.



Teraz na dnie probówki zauważysz dużą brunatną kroplę. Jest to czterochlorek węgla zabarwiony rozpuszczonym w nim bromem. To, czego właśnie dokonałeś nazywa się ekstrakcją.

Trzeba jednak uważać, bo słowo ekstrakcja ma dwa, i do tego jakże odmienne znaczenia. W medycynie ekstrakcja oznacza usunięcie, np. zęba lub soczewki oka. Nas jednak interesuje ekstrakcja w znaczeniu chemicznym. Otóż jest to wyodrębnienie substancji stałej, ciekłej czy gazowej za pomocą rozpuszczalnika. W Twoim konkretnym przypadku i z mieszaniny i z roztworu woda-brom dokonałeś ekstrakcji bromu. Wykorzystałeś tu dwa ważne fakty:

— czterochlorek węgla, CCl_4 jest od wody o wiele cięższy i nie miesza się z nią,

— brom jest o wiele lepiej rozpuszczalny w czterochlorku węgla niż w wodzie.

Dzięki temu brom rozpuścił się w CCl_4 i roztwór ten, jako nie mieszający się z wodą i jednocześnie cięższy od niej, opadł na dno i możesz go od wody łatwo oddzielić.

Opisując metodę wydzielania bromu, wielki nacisk położyłem na to, abyś do doświadczenia użył zaledwie 2—3 kropli wody chlorowej.

— No właśnie, miałem się nawet spytać, dlaczego radził Pan użyć tak małe ilości wody chlorowej?

Zaraz otrzymasz na to wprost namacalną odpowiedź.

A więc do probówki w której na dnie znajduje się duża, zabarwiona na brązowo bromem kropla czterochlorku węgla, dodaj 2—3 cm^3 wody chlorowej i całość dokładnie wstrząśnij. No i co? Brunatna barwa, jednoznacznie świadcząca o obecności wolnego bromu, gdzieś znikła. Zarówno roztwór wodny jak i warstewka CCl_4 są teraz zupełnie bezbarwne. A stało się tak dlatego, że nadmiar chloru utlenia brunatno zabarwiony brom, Br_2, do bezbarwnego kwasu bromowego:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 10HCl + 2HBrO_3$$

Jak więc widzisz, w przypadku użycia nadmiaru wody chlorowej, cały dotychczasowy wysiłek wydzielenia bromu idzie na marne, bo wskutek nadmiaru wody chlorowej, brom ponownie przechodzi w stan jonowy.

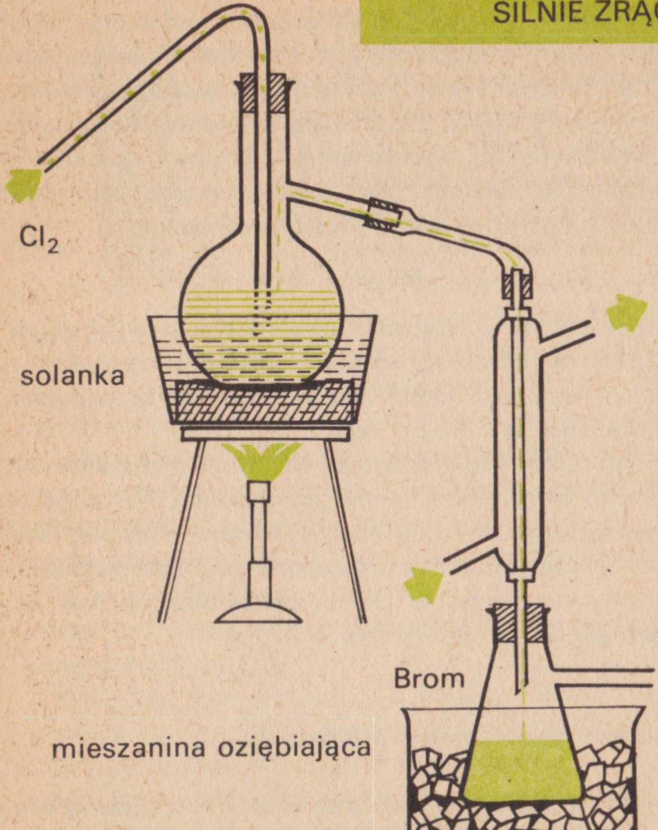
Z tym całkowicie bezproduktywnym i zmarnowanym wysiłkiem, to może zresztą trochę przesadziłem. To, czego nauczyłeś się w trakcie wykonywania doświadczenia, jest Twoją bezcenną własnością. Ponadto jeszcze raz przekonałeś się jak rygorystycznie trzeba w chemii przestrzegać przepisów i wskazówek, aby dojść do celu.

Z soli lub ługów pokrystalicznych

Znamy już zasadę wydzielania bromu. Teraz pokusimy się o otrzymanie małej próbki tego pierwiastka z opisanych na wstępie soli leczniczych albo ługów pokrystalicznych.

W tym celu do małej kolbki destylacyjnej wlej stężony wodny roztwór soli albo ługu pokrystalicznego. Przez korek z

UWAŻAJ! BROM JEST SILNIE ŻRĄCY



WYKONUJ POD WYCIĄGIEM LUB NA WOLNEJ PRZESTRZENI

PCW zamykający kolbkę, przeprowadź rurkę szklaną, sięgającą prawie do dna kolbki. Rurką tą wprowadzać będziesz do kolbki gazowy chlor. Rurkę wylotową kolbki destylacyjnej kątowym łącznikiem łączysz teraz z pionowo ustawioną możliwie długą chłodnicą wodną. Odbieralnikiem powinna być kolbka ssawkowa. Zmontowaną aparaturę do wydzielenia próbki bromu widzisz na rysunku obok.
Kolbkę destylacyjną umieszczasz w łaźni wodnej, natomiast odbieralnik w naczyniu z mieszaniną oziębiającą (lód posypany solą). Gdy temperatura wody w łaźni osiągnie już 60 C, zaczynasz powolne wprowadzanie do kolbki destylacyjnej gazowego chloru.

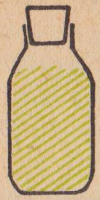
— A skąd mam wziąć gazowy chlor? — pytasz.

Zasmuciłeś mnie tym pytaniem. Przecież opisywałem Ci, jak możesz otrzymać małe ilości chloru w książce wcześniejszej, a mianowicie w „Pierwiastkach w moim laboratorium". Z Twojego pytania wnioskuję więc, że jej nie mogłeś dostać. Dlatego przypomnę Ci, że w laboratorium w celu otrzymania chloru działać będziesz kwasem solnym na nadmanganian potasu, $KMnO_4$ lub dwuchromian potasu, $K_2Cr_2O_7$.

Zachodzące wówczas reakcje można ująć równaniem:

1) $16HCl + 2KMnO_4 \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2 \uparrow$
2) $14HCl + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2 \uparrow$

Polecam Ci szczególnie tę ostatnią reakcję, gdyż jest prosta i łatwa do przerwania. Mianowicie gazowy chlor wydziela się jedynie podczas ogrzewania mieszaniny dwuchromianu potasu z kwasem solnym. Z chwilą przerwania ogrzewania wydzielanie się chloru natychmiast ustaje. Okoliczność ta jest bardzo ważna, bo w odróżnieniu od $K_2Cr_2O_7$ raz wykonana



chlorek



wybielinka

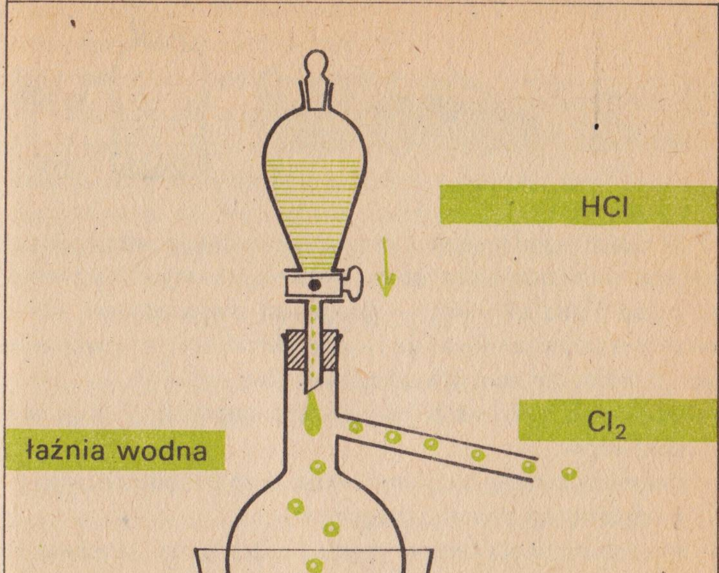
mieszanina $KMnO_4$ z HCl będzie stale wydzielać chlor, aż do całkowitego przereagowania surowców, przy czym nie możesz tej reakcji przerwać. Inny z chemicznych prostych sposobów wywiązywania chloru polega na działaniu kwasem solnym na produkt handlowy — wapno chlorowane, czyli tzw. „Chlorek" do prania:

$$2HCl + CaCl(OCl) \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2 \uparrow$$

Chlor możesz również wywiązać działając kwasem solnym na płyny typu „Bielinki" spotykane w sprzedaży jako zastępujące „chlorek".

Wywiązywanie chloru radzę Ci prowadzić w aparacie pokazanym na rysunku.

Powracamy do naszego doświadczenia. Gazowy chlor wprowadzony do kolbki destylacyjnej powoduje wydzielenie się bromu. Wydzielający się brom, którego temperatura wrzenia wynosi 58,7°C, natychmiast oddestylowuje i razem z niewielką ilością wody będzie się zbierał w silnie oziębionym odbieralniku. W ten sposób uzyskasz małą próbkę bromu i wody bromowej. Preparat ten trzeba bardzo ostrożnie przelać do buteleczki z korkiem docieranym. Pamiętaj, że i brom i woda bromowa są środkami bardzo silnie żrącymi oraz toksycznymi.



WYWIĄZYWANIE CHLORU



W tym miejscu musimy bezwzględnie chwilę zatrzymać się nad sprawami bezpieczeństwa. Tylko się nie krzyw. Nie wolno mi przed Tobą ukrywać — brom jest pierwiastkiem silnie parzącym skórę (zmywać go należy alkoholem), a wdychanie jego par jest dla zdrowia szkodliwe. Dlatego:

— pracować będziesz tylko z bardzo niewielkimi ilościami surowców,

— doświadczenia z bromem wykonywać trzeba pod wyciągiem albo na otwartej przestrzeni,

— minimalne ilości bromu, rzędu 1—2 g, które uzyskasz w trakcie doświadczeń, przechowuj koniecznie pod warstwą wody w butelce ze szkła ciemnego zamykanej korkiem doszlifowanym.

Dlaczego roztwór w kolbce ściemniał?

Jako baczny eksperymentator zauważysz na pewno, że podczas wydzielania bromu chlorem, zawarty w kolbce roztwór soli leczniczej czy ługu pokrystalicznego wyraźnie ściemniał. Z poprzednich doświadczeń wiemy, że wydzielający się brom barwi wodne roztwory na żółto. Dlaczegóż więc teraz barwa zawartości kolbki destylacyjnej stała się taka ciemna?

— No właśnie — włączasz się. — A na dnie kolbki zgromadził się jeszcze jakiś ciemny osad.

Odpowiem Ci poprzez doświadczenie.

W 10 cm^3 wody wlanej do probówki rozpuść 0,1—0,2 g jodku potasu, KI. Następnie do probówki dodaj 1—2 kropli niedawno otrzymanej wody bromowej. Teraz płyn w probówce ciemnieje, a na dno opada ciemny osad. Osad tworzy wolny jod wydzielony z roztworu, zgodnie z równaniem:

$$Br_2 + 2I \rightarrow 2Br + I_2$$

czyli tym razem brom wyparł nam z roztworu jod. Oczywiście tę samą reakcję wywoła o wiele aktywniejszy od bromu chlor.

Ponieważ sole lecznicze i ługi pokrystaliczne, oprócz związków bromu zawierają i związki jodu, w czasie działania chlorem wydziela się i brom i jod.

Brom, jak już wiesz, wrze w stosunkowo niskiej temperaturze, bo w ok. 58°C, oddestylowuje, a znacznie mniej lotny i całkowicie nierozpuszczalny w wodzie jod, opada na dno kolbki w postaci ciemnego osadu.

— A co będzie — pytasz — jeżeli na mieszaninę bromku potasu, KBr, i jodku potasu, KI, podziałamy wodą chlorową?

No cóż, nasze następne doświadczenie zapowiada się interesująco. Radzę Ci tylko, dla ułatwienia obserwacji, jak też i dla uzyskania większej gamy barw, użyj do pomocy czterochlorek węgla.

W probówce sporządź więc roztwór zawierający związki bromu oraz jodu, dodaj 1—2 cm^3 CCl_4, po czym zacznij powoli wkraplać wodę chlorową.



Teraz uważnie obserwuj zawartość probówki, bo

— pierwsze krople wody chlorowej powodują wydzielenie się jodu, który rozpuszczając się w CCl_4 zabarwia go na fiołkowo;
— następna porcja wody chlorowej utlenia jod do kwasu jodowego, HIO_3, przez co warstewka CCl_4 odbarwia się;
— z kolei po utlenieniu całego już jodu, dalsze krople wody chlorowej poczynają wydzielać brom. Tym razem warstewka CCl_4 barwi się na czerwonobrunatno;
— dodanie nadmiaru wody chlorowej powoduje utlenianie bromu do kwasu bromowego, $HBrO_3$ i warstewka CCl_4 znów się odbarwia.

Opisane doświadczenie „wychodzi" doskonale, ale pod warunkiem stosowania bardzo rozcieńczonego roztworu związków bromu i jodu i użyciu świeżo przyrządzonej wody chlorowej. No i wreszcie, nie zapominaj dozować wody chlorowej dosłownie po kropelce. Jeżeli Ci się gdzieś dziś okropnie spieszy, to lepiej doświadczenia w ogóle nie zaczynaj, bo nie wyjdzie.

Nierozpuszczalne osady

Niewiele pierwiastków, jak też i ich związków ma tak bogate i różnorodne zastosowanie w analityce, jak brom i jego związki. Otóż brom i jego związki znajdują wiele zastosowań

w analityce jakościowej, ilościowej, nieorganicznej, organicznej, a również i w preparatyce.

Brom możemy spotkać w różnych postaciach:

— jako pierwiastek Br_2,
— jako anion bromek Br^-,
— jako anion podbromin BrO^-,
— jako anion bromian BrO_3^-.

Jednym z popularniejszych preparatów bromowych stosowanych w praktyce laboratoryjnej jest znana Ci już tzw. woda bromowa — Br_2 aq. Jest to nasycony w temperaturze pokojowej wodny roztwór bromu, który zawiera ok. 3,2% Br_2. Po zalkalizowaniu wody bromowej powstaje podbromin i bromek.

Ale uwaga: charakter i upodobania poszczególnych członków tej rodziny są zupełnie różne.

I tak — zapamiętaj po pierwsze, że bromki są reduktorami, a podbrominy i bromiany są utleniaczami.

Właściwie, to ten nasz podtytuł „Nierozpuszczalne osady" jest nieścisły, bo — jak dobrze wiesz — nie ma związków całkowicie nierozpuszczalnych. Ale w praktyce laboratoryjnej nierozpuszczalnymi określa się osady mało i bardzo mało rozpuszczalne w wodzie.

Jeżeli chodzi o popularne związki bromu, to do trudno rozpuszczalnych należą osady: bromku srebra, AgBr, bromku rtęciowego, Hg_2Br_2, i bromku ołowiawego, $PbBr_2$. Innymi słowy, jeżeli do badanego roztworu, w którym podejrzewasz obecność anionów Br^-, dodasz roztwór soli jednego z wymienionych metali, a więc np. $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$ czy $Pb(NO_3)_2$, to natychmiast wytrącą się nierozpuszczalne osady. A więc wykorzystując fakt tworzenia się nierozpuszczal-

nych osadów, możemy wykrywać obecność anionów Br^- w roztworach.

Jako przedstawiciela rodziny bromków do doświadczeń naszych proponuję Ci użyć — odczynnik fotograficzny bromek potasu, KBr. Do tego samego celu można użyć, — lekarstwo bromural zawierające bromek sodu, NaBr.

Sporządź wodny 2% roztwór azotanu srebra, $AgNO_3$ (nie muszę tu chyba dodawać, iż do wykonania tego roztworu trzeba koniecznie użyć wodę destylowaną?)

Osobno w probówce zawierającej 10 cm^3 wody rozpuść jeden maleńki kryształek KBr lub NaBr.

Gdy do probówki tej dodasz parę kropel roztworu $AgNO_3$, natychmiast strąci się jasny osad. Tworzy się bromek srebra, powstający w myśl równania:

$$KBr + AgNO_3 \rightarrow KNO_3 + AgBr\downarrow$$

Ty jednak interesujesz się, co bardzo mnie cieszy, czy opisaną przed chwilą metodą możemy wykryć aniony Br^-, np. w soli czy ługu ciechocińskim?

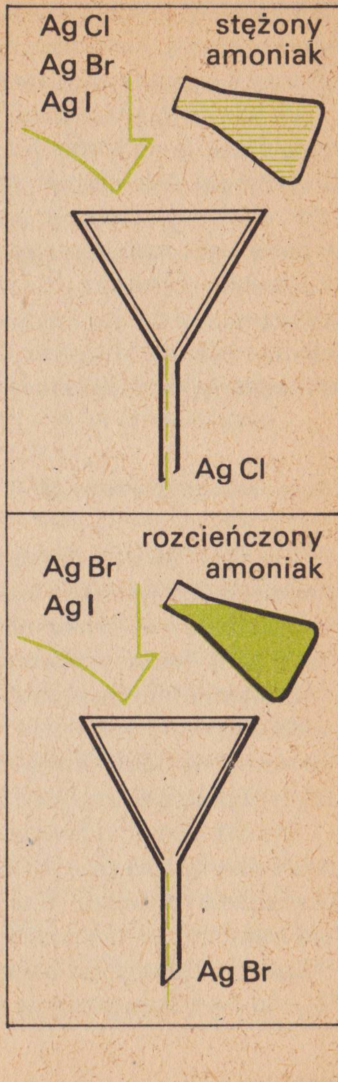
Tak, możemy, ale pod warunkiem, że umiemy rozdzielać i rozróżniać, a więc identyfikować osady srebra całej rodziny chlorowców. Tak się bowiem składa, że $AgNO_3$ daje osady z chlorkami, bromkami i jodkami. Na szczęście osady te różnią się barwą, jak też i właściwościami. A oto ich charakterystyka:

AgCl — biały serowaty osad, rozpuszczalny w rozcieńczonym amoniaku, umieszczony na świetle fioletowieje, a następnie czernieje;

AgBr — żółtawy osad, rozpuszczalny w stężonym amoniaku, umieszczony na świetle zielenieje, potem czernieje;

AgI — żółty osad, nierozpuszczalny w stężonym amoniaku.

Wynika stąd, że bardzo łatwo możesz rozróżnić poszczególne osady. Jeżeli natomiast występują one jako mieszanina, wtedy rozdzielasz je poprzez rozpuszczanie w amoniąku.. — Osad na sączku zalewasz rozcieńczonym amoniakiem, a wówczas rozpuszczeniu ulegnie tylko AgCl. Aby z przesączu wytrącić ponownie AgCl, zakwaszasz go kwasem azotowym, HNO_3.



Następnie osad na sączku przemywasz tym razem stężonym amoniakiem, co powoduje wymycie AgBr. Związek ten ponownie otrzymasz w postaci osadu, jeżeli przesącz zadasz HNO_3. Na sączku pozostanie więc tylko AgI.

Następnym, bardzo charakterystycznym osadem jest bromek ołowiu, $PbBr_2$. Powstaje on w wyniku reakcji:

$$2KBr + Pb(NO_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2KNO_3 + PbBr_2\downarrow$$

Jest to biały krystaliczny osad prawie nierozpuszczalny w wodzie zimnej, natomiast miernie rozpuszczalny w wodzie gorącej. Sprawdzimy to zaraz doświadczalnie.

W 10 cm^3 wody rozpuść mały kryształek KBr albo NaBr i zaraz dodaj 2—3 krople 5% wodnego roztworu $Pb(NO_3)_2$. Natychmiast strąci się biały drobny osad, $PbBr_2$. Teraz wstrząsając ogrzewaj zawartość probówki. Gdy ciecz będzie bliska wrzenia, osad rozpuszczając się — zniknie. Ostudź teraz, proszę, szybko probówkę. Niczym płatki śniegu wirujące w powietrzu w słońcu, tak i teraz w probówce zaczną się skrzyć i mienić maleńkie kryształki $PbBr_2$. Wydziela się on wskutek zmniejszenia rozpuszczalności po ostudzeniu roztworów.

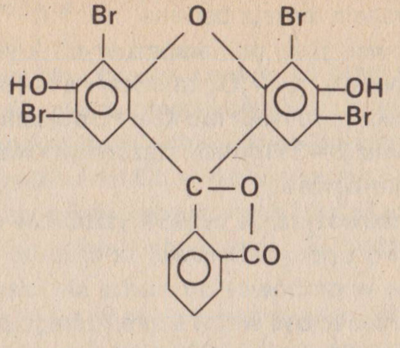
Parę reakcji barwnych

1—2 cm^3 wody z odrobiną KBr lub NaBr umieść w probówce, po czym wsyp do niej nabraną na koniec ostrza scyzoryka szczyptę dwutlenku ołowiowego, PbO_2, i w końcu wlej 1 cm^3 10% kwasu octowego.

U wylotu probówki zawieś pasek bibuły nasycony wodnoalkoholowym roztworem fluoresceiny. Bibułka po nasyceniu ma barwę zielonkawożółtą. Natomiast po wprowadzeniu do szyjki probówki, barwa bibuły staje się jaskrawoczerwona.

Zmiana barwy spowodowana jest przyłączeniem się do cząsteczek fluoresceiny 4 atomów bromu. W wyniku takiego przyłączenia powstaje nowy, czerwony barwnik eozyna (używany do barwienia wełny, jedwabiu i atramentu)

Opisana reakcja jest bardzo czuła. Wystarczy już 0,01 mg Br_2, aby na bibule pojawiła się czerwona barwa.



Chcę Ci tu jeszcze dodać, że PbO_2 w obecności kwasu octowego z wszystkich chlorowców utlenia tylko bromki.

A oto następna reakcja barwna.

Sporządź ok. 0,1 N wodny roztwór nadmanganianu potasu, $KMnO_4$. W probówce zawierającej 10 cm^3 wody rozpuść 2—3 kryształki KBr lub NaBr i dodaj 0,5 cm^3 10% H_2SO_4. Następnie probówkę umieść w stojaczku i z pipety lub wkraplacza wpuszczaj bardzo powoli, po kropli, 0,1 N roztwór $KMnO_4$. Zwróć baczną uwagę na zachodzącą zmianę barwy. Oto malinowo-fioletowa kropla $KMnO_4$, dodana do roztworu zawierającego aniony Br^-, odbarwia się. Ponieważ odbarwienie zachodzi powoli, dlatego też musisz koniecznie roztwór $KMnO_4$ dodawać po jednej kropli, przy czym odstęp czasu pomiędzy kroplami musi wynosić 40—50 sekund.

Odbarwianie się roztworu nadmanganianu — co powinno Cię zainteresować — polega na redukcji jonów MnO_4^- do Mn^{2+}, kosztem anionów Br^-, które przechodzą w atomy, a dalej w cząsteczki Br_2. Zachodzącą reakcję zapisujemy tak:

$$10Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

A oto i trzecia reakcja barwna.

W probówce parę pomarańczowych kryształków dwuchromianu potasu, $K_2Cr_2O_7$ zmieszaj na sucho z paru kryształkami bromku sodu NaBr lub KBr. Po dokładnym wymieszaniu całość zwilż 2—3 kroplami stężonego kwasu siarkowego, H_2SO_4 i lekko ogrzewaj.

Szybko zauważysz, że część kryształków dwuchromianu zmienia barwę z pomarańczowej na zieloną.

Jednocześne w probówce gromadzą się czerwonobrunatne opary. Powinien to być wolny brom, którego pary odznaczają się właśnie taką barwą.

Aby przekonać się, że tak jest naprawdę, do probówki wprowadź znany Ci już pasek bibuły nasyconej wodnoalkoholowym roztworem fluoresceiny. Pojawienie się czerwonej plamy eozyny będzie dostatecznym dowodem, że mamy do czynienia z parami bromu.

Reakcje zachodzące pomiędzy dwuchromianem i anionami bromu w obecności kwasu siarkowego zapisujemy tak:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Br^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Br_2 + 7H_2O$$

czyli pomarańczowe aniony dwuchromianu $Cr_2O_7^{2-}$, w których chrom jest sześciowartościowy, redukowane są do zielonych kationów chromowych Cr^{3+}. Jednocześnie równoważna ilość anionów bromu przechodzi w atomy, a dalej w cząsteczki Br_2.

Wiązania podwójne

Jeden ze związków bromu, konkretnie bromian potasu, $KBrO_3$, jest odczynnikiem umożliwiającym ilościowe oznaczanie wiązań podwójnych w związkach organicznych. (W tym miejscu przypominam Ci, że bliższe szczegóły o wiązaniach i budowie związków organicznych i doświadczeniach z nimi znajdziesz w książce z naszej serii: „Elementarz Chemii Organicznej".)
W obecności kwasu siarkowego następuje przyłączanie się atomów bromu do węgli, pomiędzy którymi są wiązania podwójne.

$$-C=C- + Br_2 \rightarrow -\underset{\displaystyle\mid}{\overset{Br}{}}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\;\;C-C- \quad \left(-\underset{}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}}-\overset{\overset{Br}{|}}{C}-\right)$$

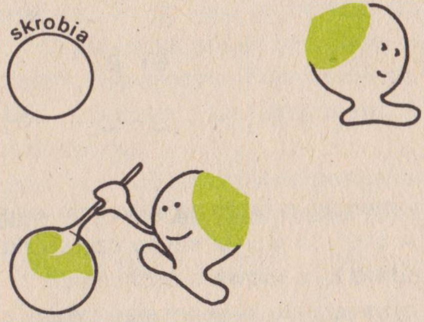
W tym momencie, patrząc na równanie, słusznie zadajesz pytanie: — A skąd to wzięła się tu cząsteczka bromu, Br_2, skoro poprzednio była mowa o bromianie?

Otóż po zakwaszeniu kwasem siarkowym, następuje rozpad bromianu na bromki, a następnie na wolny brom, a ten z kolei przyłącza się do wiązań podwójnych.

I warto jeszcze parę słów powiedzieć o wskaźniku stosowanym do tego rodzaju oznaczeń. Inaczej mówiąc, musimy znaleźć taki związek, który swą zmianą barwy będzie sygnalizował zakończenie bromowania — procesu przyłączania, czyli moment, kiedy to wszystkie już wiązania podwójne zostaną zbromowane. Tu stosowanym barwnikiem jest roztwór jodku potasu, KI, i skrobii.

W tym miejscu przypomnę, że aniony I^- nie reagują ze skrobią, natomiast atomy I i cząsteczki I_2 barwią ją na fioletowo. Z chwilą rozpoczęcia oznaczania wiązań podwójnych z biurety dodawany jest roztwór bromianu. Wydzielający się z niego wolny brom natychmiast przyłącza się do wiązań podwójnych. Ale gdy już wszystkie wiązania podwójne zostaną zbromowane, w roztworze pojawią się cząsteczki Br_2. I z tą chwilą zaczr`ie się reakcja pomiędzy jodkiem potasu a bromem:

$$2KI + Br_2 \rightarrow 2KBr + I_2$$



W jej wyniku powstaje wolny jod, który natychmiast barwi skrobię na fioletowo. Stanowi to sygnał, że bromowanie jest już zakończone.

Z tą samą chwilą zakończyły się również nasze wspólne doświadczenia z bromem.



SREBRU NA RATUNEK

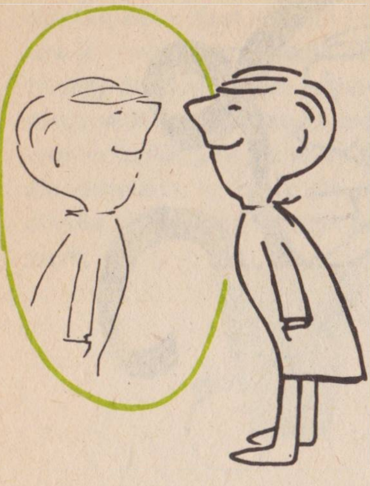
Zastanawiasz się: — Czy srebro naprawdę ginie, że trzeba je aż ratować?

I dodajesz:

— Przecież srebro, jako metal szlachetny, dosyć skutecznie opiera się atakom korozji.

Tak. W zasadzie masz rację. Srebro jest metalem szlachetnym, ale i ono ma swoje słabe strony, które wykorzystuje korozja. Otóż śmiertelnym wrogiem srebra jest siarka i jej związki. Niszczą one ten metal skutecznie i szybko.

Jednak dla nas, chemików, o wiele jeszcze ważniejsze są straty srebra spowodowane jego rozpraszaniem. Tu przypomnę Ci jedno z Twoich własnych pytań: — Skąd wziąć odrobinę azotanu srebra, $AgNO_3$?



Ba, przecież nawet chemiczny przedszkolak wie, że związek ten jest konieczny do wielu reakcji chemicznych, związanych z wykrywaniem jonów Cl^-, Br^- i I^-, dalej — z wykonywaniem luster, srebrzeniem przedmiotów metodą chemiczną i galwaniczną. Przykre doświadczenia uczą nas, że z nabyciem czystego $AgNO_3$ lub lapisu bywają często kłopoty. Dlatego właśnie ten rozdział naszej kolejnej książeczki poświęcamy ratowaniu srebra. Tak — powtarzam to świadomie — ratowaniu. Bo ile to razy beztrosko wyrzucasz, albo palisz stare błony fotograficzne, klisze fotograficzne, wylewasz wypracowany zużyty już utrwalacz czy odbielacz? A Twoi znajomi fotoamatorzy robią to jeszcze częściej.

Tymczasem każdy z tych produktów zawiera opłacalne do odzysku dla amatora chemika ilości srebra. I stąd myśl przewodnia tego rozdziału:

Z czego i jak możemy odzyskać srebro?

Z uwagi na dostępność, Twoimi srebronośnymi surowcami mogą być:
— materiały fotograficzne,
— złom srebrny.

Do grupy pierwszej zaliczymy błony zwojowe, filmy, papiery, klisze, wypracowane roztwory utrwalacza i odbielacza. Do drugiej należeć będzie wszelki złom srebra, to jest zniszczone połamane, uszkodzone wyroby lub ich części, wykonane ze stopu zawierającego srebro. Pragnę Cię w tym miejscu uczulić na fakt, że złom srebra znaleźć można w rzadko którym domu, a zawsze stanowi on własność „Starych". Pozornie bezwartościowe elementy mogą należeć do uszkodzonej większej całości o wartości muzealnej, albo stanowiącej pamiątkę rodzinną. Chodzi mi o to, abyś ratując srebro nie zniszczył wartościowego wyrobu i nie zasłużył sobie na miano wandala, nie mającego zielonego pojęcia o dobrach kultury materialnej.

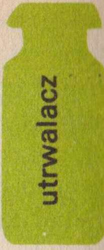
Z materiałów fotograficznych

Zaczniemy od odzysku srebra ze starych zużytych czy też przeterminowanych materiałów fotograficznych.

— Czy dużo jest srebra w tych materiałach? — pytasz niecierpliwie.

Odpowiem trochę wykrętnie: To zależy od wielu czynników. Na przykład ilość srebra zawartego w utrwalaczu i odbielaczu zależy wyłącznie od ilości utrwalonych czy odbielonych w nim materiałów fotograficznych. Z tym, że utrwalanie negatywów bardzo tylko nieznacznie wzbogaca utrwalacz w srebro. Natomiast obróbka materiałów pozytywowych, papierów lub diapozytywów, wprowadza sporą ilość srebra do utrwalacza. W tym ostatnim przypadku utrwalacz może zawierać do 5 g srebra w każdym litrze (dm^3).

W tym miejscu mała dygresja. — Oto jeden z Twoich Kolegów napisał do mnie list z pretensją, że w myśl mojej porady, aby odzyskiwać srebro z utrwalacza, kupił aż 2 kg nowego utrwalacza, ale nie udało mu się z niego uzyskać ani grama srebra. Jak uważasz — czy jego pretensje do mnie były słuszne?



1 dm^3

Spore ilości srebra zawierają też stare, nieużywane, często już przeterminowane błony zwojowe, filmy, klisze szklane i papiery fotograficzne.



Natomiast zawartość srebra w naświetlonych, wywołanych i utrwalonych błonach zwojowych, kliszach i papierach fotograficznych jest znikoma. Dlatego też odzysk srebra z tych materiałów jest małoopłacalny.

Przechodzę teraz do konkretnych przepisów na odzyskiwanie srebra:

— ze starych zużytych roztworów utrwalacza,

— ze starych zużytych roztworów odbielacza,

— ze starych błon zwojowych, klisz i papierów.

Z roztworów zużytego utrwalacza

1 metoda

Najprostsza metoda odzyskiwania srebra z utrwalacza, to strącanie go w postaci siarczku Ag_2S. Aby tego dokonać, do roztworu starego, zużytego utrwalacza dodajesz stężony wodny roztwór siarczku sodu, Na_2S w ilości 5—10 g na 1 dm^3 utrwalacza. Następnie całość dokładnie mieszasz i odstawiasz na 2—3 godziny. Początkowo siarczek srebra, Ag_2S, wydziela się w stanie koloidalnym utrzymywanym przez żelatynę znajdującą się w roztworze utrwalającym.

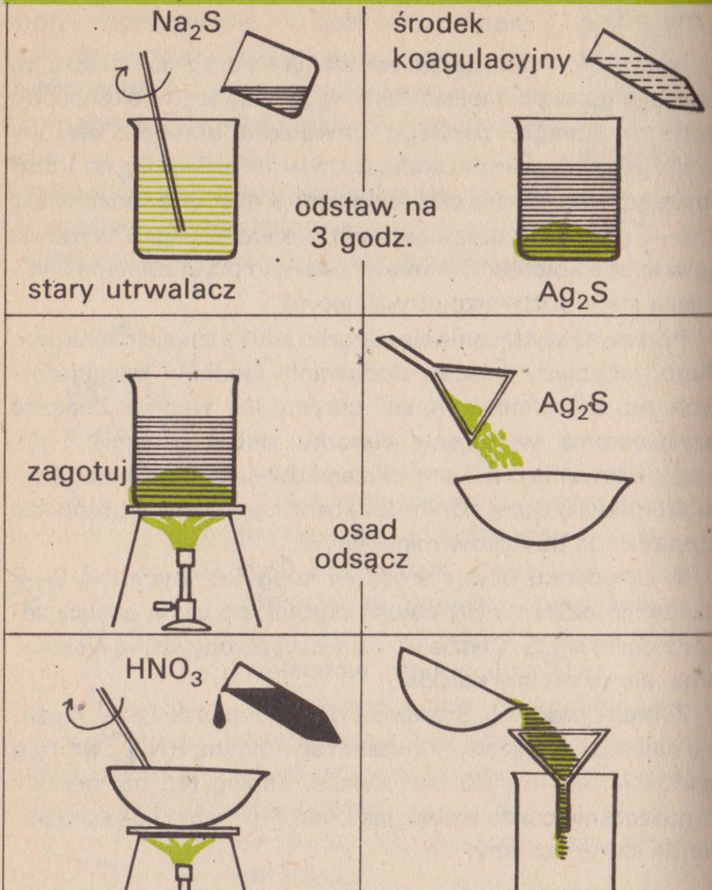
Ponieważ wytrącanie się siarczku srebra trwa stosunkowo długo, fachowcy zalecają dodawanie środków koagulacyjnych, np. soli glinowych, soli chromu lub wapnia. Znaczne przyspieszenie wytrącania siarczku srebra osiągniesz np. przez dodawanie tzw. ziemi okrzemkowej, taniego, naturalnego produktu o dużej zdolności absorbcji, używanego np. do oczyszczania tłuszczów mineralnych.

W przypadku użycia środków koagulacyjnych, po 2—3 godzinach odstania się, całość zagotuj, po czym odsącz zebrany osad, Ag_2S. Będzie on zanieczyszczony siarką elementarną, ale to nic nie szkodzi.

Zebrany osad, Ag_2S przenieś do parowniczki i zalej możliwie najbardziej stężonym kwasem azotowym, HNO_3. Na 10 g osadu bierzesz ok. 30 cm^3 kwasu. Zabieg ten ma na celu rozpuszczenie osadu srebra, jak i siarczku srebra i przeprowadzenie ich w azotany:

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO \uparrow + 2H_2O$$
$$Ag_2S + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + H_2S \uparrow$$

SREBRO ZE STAREGO UTRWALACZA



Aby przyspieszyć przebieg reakcji, zawartość parowniczki ogrzewaj często mieszając. Gdy cały osad przejdzie już do roztworu, roztwór przesącz i zostaw aby ostygł. Po przesączeniu, zagęść przez odparowanie i odstaw do krystalizacji.

Poważnymi wadami metody siarczkowej jest jej powolność oraz wydzielanie się szkodliwego dla zdrowia gazu siarkowodoru, H_2S. Wydziela się on podczas strącania, i podczas rozpuszczania siarczku srebra. Dlatego i strącanie i rozpuszczanie wykonujemy bezwarunkowo na wolnej przestrzeni albo pod sprawnym wyciągiem.

2 metoda

Stary, zużyty utrwalacz, zebrany oczywiście z osadem, zatężasz przez gotowanie tak, aby z 1 dm^3 zostało najwyżej 100 cm^3 płynu. Teraz do zagęszczonego roztworu dodajesz 10—15 cm^3, o ile to jest możliwe, stężonego kwasu azotowego, HNO_3. Zabieg wykonujesz w naczyniu porcelanowym lub szklanym, najlepiej w parownicy. Dodawanie kwasu ma na celu rozpuszczenie metalicznego srebra i przeprowadzenie go w rozpuszczalny w wodzie azotan:

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + 2H_2O + NO \uparrow$$

I znów z uwagi na wydzielające się trujące gazy NO, proces wykonujesz pod sprawnym wyciągiem, na otwartej przestrzeni, albo w ostateczności na ruszcie pieca. W celu przyspieszenia rozpuszczania, roztwór warto ogrzać i często mieszać. Zabieg powinien trwać 20—30 minut. Zawsze jednak na dnie parownicy zostanie nieco ciemnego osadu. Będzie to nierozpuszczalna w kwasie siarka. Tak otrzymany roztwór azotanu srebra, $AgNO_3$, przesącz i odstaw do krystalizacji.

Srebro z roztworu odbielacza

Przy obróbce materiałów fotograficznych kolorowych w roztworze wybielacza zbierają się pewne ilości srebra.

Najprostszą metodą regeneracji srebra z wybielacza jest dodanie stężonego roztworu chlorku sodu, NaCl. Powoduje to wytrącenie się białego serowatego osadu chlorku srebra, AgCl, który jako nierozpuszczalny, opada na dno naczynia. Po przemyciu wodą osad ten odsącz, i zgromadź w słoiczku pod warstwą wody.

W dalszym ciągu tego rozdziału dowiesz się, jak z AgCl otrzymać srebro.

Z błon, klisz i papierów

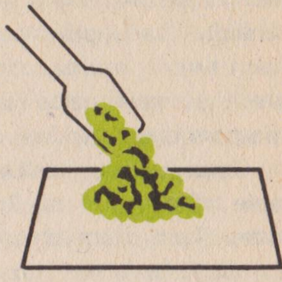
Stare klisze, błony zwojowe, filmy czy też papiery fotograficzne umieść w naczyniu z gorącym, 10% wodnym roztworem sody, Na_2CO_3. Po paru minutach drewnianą łopatką usuń miękką spęczniałą emulsję. Zebrana emulsja zawiera przede wszystkim koloidy organiczne (żelatynę) i bardzo małe ilości metalicznego, drobno sproszkowanego srebra. Zebraną emulsję dokładnie wysusz, przenieś do szamotowego lub grafitowego tygla i silnie wypraż. Koloidy organiczne zwęglą się i spalą, a na dnie tygla zgromadzi się silnie zanieczyszczone srebro w postaci drobnego proszku.

Teraz proszek ten, w celu otrzymania czystego, metalicznego srebra, albo czystego azotanu srebra, rozpuść w kwasie azotowym. W ten sposób otrzymasz silnie zanieczyszczony roztwór azotanu srebra, $AgNO_3$. Jeśli Twoim celem jest czysty

SREBRO Z BŁON, KLISZ I PAPIERÓW

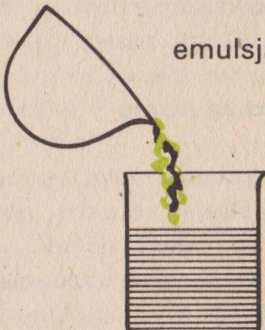


10% Na_2CO_3



emulsję wysusz





$AgNO_3$ oczyść przez krystalizację

azotan srebra, to surowy produkt musisz oczyścić przez 2—3-krotną krystalizację.

Przy tej czynności pamiętaj, proszę tylko, że $AgNO_3$ stały, a zwłaszcza jego roztwory, są wyjątkowo zdradliwe. — Niewidoczna dla oka kropelka bezbarwnego roztworu po paru godzinach tworzy czarną, niczym niezmywalną plamę. Usiane czarnymi plamami palce nie sprawiają widoku estetycznego, ale po paru dniach znikną wraz ze złuszczającym się naskórkiem. Gorzej będzie, jeżeli kropelka $AgNO_3$ spadnie na Twoje ubranie, albo — nie daj Boże — na firankę, obrus czy inną serwetę. Tych czarnych plam niczym już nie usuniesz. Te plamy pozostaną również na stałe na Twoim chemicznym honorze, a skutek jest łatwy do przewidzenia — zakaz robienia doświadczeń w domu. Stąd w imieniu Twoich Kolegów i Twoim własnym gorąco apeluję, abyś specjalnie uważał przy przeprowadzaniu doświadczeń z azotanem srebra.

Srebro ze złomu

Tym razem Twoim „surowcem" będą stare zniszczone monety, połamane sztućce, nie nadające się już do renowacji lichtarze, puderniczki itd.

Aby uniknąć rozczarowań, sprawę radzę Ci rozpocząć od dokładnego wywiadu surowcowego. Chodzi mianowicie o to, czy posiadana moneta bądź złom w ogóle zawiera srebro. W tym celu kawałeczek wyrobu (wystarczy 0,1 g*) trzeba

---

*) Mikroanalityczne metody wykrywania srebra poznałeś w rozdziale o kryształach

roztworzyć w kwasie azotowym, HNO_3, po czym do tak otrzymanego roztworu dodać kilka kropel HCl. Jeżeli strąci się biały osad, który odsączony i wystawiony na światło zczernieje, masz niezbity dowód, iż badany wyrób zawiera srebro.

A oto przepis na otrzymanie metalicznego srebra lub azotanu srebra ze złomu wyrobów srebrnych.

Drobno pokrojony złom umieść w dużej parowniczce i zalej 10—15% HNO_3. Rozpocznie się wtedy burzliwa reakcja roztwarzania. I znów z uwagi na wydzielające się trujące gazy NO i NO_2, proces ten wykonujesz pod wyciągiem, na otwartym powietrzu lub na ruszcie pieca. W celu przyspieszenia roztwarzania, roztwór ogrzewaj i często mieszaj. Zabieg ten powinien trwać 20—30 minut.

Uprzedzam jednak, że i tym razem na dnie parowniczki pozostanie nieco ciemnego osadu.

Zakładając przeciętny najtypowszy skład stopu użytego do wykonania wyrobu, jako zawierający metale Ag, Cu, Zn i jeszcze czasem Ni, po roztworzeniu w kwasie azotowym, HNO_3, otrzymasz mieszankę azotanów:

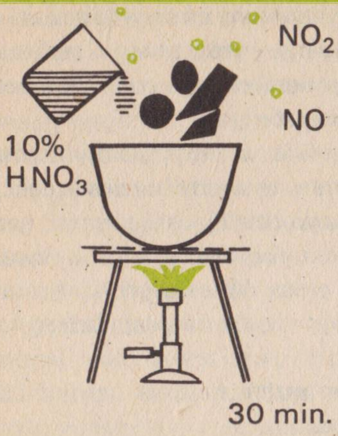
$AgNO_3$ — azotan srebra,
$Cu(NO_3)_2$ — azotan miedziowy,
$Zn(NO_3)_2$ — azotan cynkowy,
$Ni(NO_3)_2$ — azotan niklawy.

Wszystkie wymienione azotany są w wodzie doskonale rozpuszczalne.

Aby teraz z mieszaniny tej wyosobnić srebro, możesz posłużyć się elektrolizą lub strącaniem osadu.

Elektrolityczne wydzielanie czystego srebra z mieszaniny azotanów jest możliwe co prawda, ale długotrwałe i trudne. Trzeba też dysponować siatkowymi elektrodami platynowymi

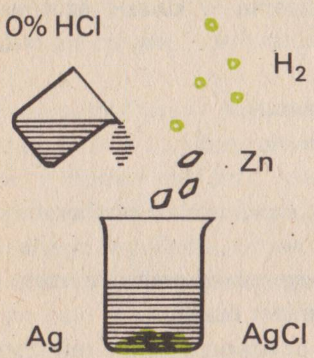
SREBRO ZE ZŁOMU





osad AgCl
odsącz i przemyj
wodą destylowaną

OTRZYMYWANIE METALICZNEGO Ag



Ag
przemyj gorącą wodą



oraz urządzeniem pozwalającym na regulowanie napięcia z dokładnością do 0,1 V. Dlatego o wiele prościej będzie strącić osad chlorku srebra AgCl. Skoro do powstałej po roztworzeniu złomu mieszaniny azotanów dodasz roztwór chlorku sodu, NaCl, lub kwas solny, HCl, wtedy strąci się tylko nierozpuszczalny osad chlorku srebra, AgCl, bo pozostałe azotany żadnej reakcji z solą czy kwasem solnym nie dadzą.

W ten prosty i szybki sposób z mieszaniny roztworów kilku soli wydzielisz w postaci nierozpuszczalnego osadu tylko związek srebra. Pozostałe sole będą nadal w roztworze. Tak więc do roztworu azotanów dodajesz stężony wodny roztwór soli kamiennej, NaCl. Wytrąci Ci się biały, serowaty osad chlorku srebra, AgCl, zgodnie z równaniem:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + AgCl \downarrow$$

Osad AgCl odsącz, przemyj wielokrotnie wodą, po czym możesz już przystąpić do wydzielania czystego srebra z białego osadu AgCl.

„Czyszczenie" metalicznego srebra i azotanu srebra

Osad Ag_2S, zebrany podczas odzyskiwania srebra z materiałów fotograficznych, lub osad otrzymany po zwęgleniu zdjętej emulsji, przenosisz do parowniczki i zalewasz możliwie stężonym kwasem azotowym HNO_3. Na 10 g osadu bierzesz ok. 30 cm^3 kwasu. Zabieg ten ma na celu roztworzenie osadu srebra i siarczku srebra, a następnie przeprowadzenie ich w azotany:

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO \uparrow + 2H_2O$$
$$Ag_2S + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + H_2S \uparrow$$

Aby przyspieszyć przebieg reakcji zawartość parowniczki ogrzewasz często mieszając. Gdy cały już osad przejdzie do roztworu roztwór przesącz i odstaw aby ostygł.

Wykonując te czynności musisz pamiętać, że pracujesz z silnie żrącym kwasem azotowym, a powstający azotan srebra plami na czarno.

W tym czasie przygotuj nasycony wodny roztwór soli kamiennej, NaCl. Jeśli roztwór będzie mętny (od zawartego często w soli węglanu wapniowego), wtedy przesącz go przez bibułę.

Dokładnie ostudzony roztwór azotanu srebra (ten z utrwalacza lub papierów) przelej do dużej zlewki, dodaj powoli, stale mieszając, roztwór soli kamiennej, NaCl. Natychmiast zauważysz wytrącanie się białego, serowatego osadu. Będzie to znany Ci już osad chlorku srebra, powstającego w wyniku reakcji:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + AgCl\downarrow$$

W celu sprawdzenia, czy wytrącanie chlorku srebra jest już całkowite, pozwól osadowi AgCl opaść na dno i po chwili dolej kilka kropli roztworu NaCl. Jeśli dodatek roztworu NaCl spowoduje zmętnienie klarownej warstwy cieczy, będzie to oznaka, iż strącanie nie jest jeszcze całkowite. Dodaj wtedy jeszcze trochę roztworu NaCl i całość dokładnie wymieszaj. Następnie pozwól osadowi opaść na dno i wtedy ostrożnie zlej górną, klarowną warstwę cieczy. Osad AgCl zalej wodą destylowaną lub świeżą deszczówką, całość dokładnie mieszaj, daj osadowi opaść na dno i znowu zlej klarowną ciecz. Zabieg ten musisz powtórzyć 5—6 razy.

Z tak uzyskanego ze złomu czy materiałów fotograficznych

już czystego chlorku srebra, AgCl, można otrzymać czyste metaliczne srebro lub azotan srebra, $AgNO_3$.
W tym celu świeżo odsączony, mokry jeszcze osad chlorku srebra przenieś do małej zlewki i wrzuć drobno pokrojone kawałeczki blachy cynkowej lub aluminiowej. Swoją mieszaninę AgCl z cynkiem lub aluminium zalej teraz 10—15 cm^3 10% kwasu solnego, HCl. Cynk lub aluminium roztwarzając się w kwasie wydzielają wodór, który redukuje AgCl do metalicznego srebra:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$
$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2 \uparrow$$
$$H_2 + 2AgCl \rightarrow 2Ag \downarrow + 2HCl.$$

Aby reakcja zachodziła szybciej, musisz chlorek srebra mieszać od czasu do czasu pręcikiem szklanym.

Wydzielające się metaliczne srebro jest zupełnie niepodobne do znanego Ci na co dzień metalu. Zamiast lśniącego, mlecznometalicznego połysku, w zleweczce pojawia się szaroczarny proszek. Jego zaskakujący wygląd spowodowany jest znacznym rozdrobnieniem cząstek.

Gdy wydzielone srebro przyjmie jednolitą szarą barwę i nie będzie już widać białych miejsc (resztek AgCl), redukcja jest zakończona. Pozostałe większe kawałeczki cynku lub aluminium wyjmujesz ze srebra, a mniejsze roztwarzasz przez dodanie nieco kwasu solnego, który srebra nie atakuje. Gdy dodanie kwasu nie będzie już powodowało wydzielania się banieczek gazu, masz pewność, że cynku czy aluminium nie ma już w srebrze.

Po parominutowym odstaniu się, roztwór, który zawiera głównie chlorek cynkowy — $ZnCl_2$, lub glinowy — $AlCl_3$,

ostrożnie zlej, a metaliczne srebro w stanie sproszkowanym przemyj dokładnie gorącą wodą. W ten sposób otrzymasz chemicznie czyste srebro w proszku.

Jeżeli dysponujesz dmuchawką oraz kawałeczkiem węgla drzewnego, koniecznie spóbuj stopić proszek w jedną kulkę. — Na płaskiej powierzchni węgla drzewnego wytnij zagłębienie odpowiadające swą wielkością dwukrotnej objętości posiadanego proszku. Do zagłębienia wsyp otrzymany proszek zmieszany 1 : 1 z czteroboranem sodowym, czyli popularnym boraksem, $Na_2B_4O_7$. Dmuchawką skieruj płomień palnika na mieszaninę. Początkowo ogrzewaj ostrożnie, a gdy boraks przestanie się już pienić, ogrzewaj mieszaninę płomieniem możliwie jak najsilniejszym. Gdy uzyskasz temperaturę 950°C, srebro stopi się w oka mgnieniu w jedną błyszczącą, rozżarzoną kulkę.

Po ostudzeniu kuleczkę metalicznego srebra trzeba oczyścić scyzorykiem z pokrywającej ją warstewki szkliwa boraksowego. Natomiast rozpuszczając proszek czystego metalicznego srebra w kwasie azotowym, uzyskasz czysty azotan srebra, konieczny, jak sam wiesz, do przeprowadzania wielu reakcji analitycznych, srebrzenia szkła, wykonywania luster itp.

Probierstwo

Gdy była mowa o badaniu złomu na zawartość srebra, podałem Ci metodę szybką, prostą, ale — co tu dużo mówić — dość brutalną. Dlatego też nie można jej zastosować do nieuszkodzonych, wartościowych wyrobów.

Proste amatorskie badanie wyrobów ze srebra polega je-

dynie na stwierdzeniu, czy dany stop w ogóle zawiera srebro. Nie można natomiast ustalić próby, czyli ilościowej zawartości czystego srebra w stopie.

No właśnie, pytałeś się mnie kiedyś, jak to jest z próbami srebra.

Przy dzisiejszej okazji podaję Ci więc, że w Polsce obowiązują następujące próby srebra:

Nr 1 zawartość srebra 0,910 g w 1 g stopu;
Nr 2 zawartość srebra 0,875 g w 1 g "
Nr 3 zawartość srebra 0,800 g w 1 g "
Nr 4 zawartość srebra 0,750 g w 1 g " .

Do badania wyrobów na obecność srebra stosuje się tzw. ciecz chromową.

A oto przepis na wykonanie cieczy chromowej: — 1,5 g dwuchromianu potasu, $K_2Cr_2O_7$, rozpuszcza się w 16 cm^3 wody destylowanej, a następnie bardzo ostrożnie wlewa się 2 cm^3 stężonego kwasu siarkowego, H_2SO_4 (c.wł. 1,83).

Samo wykonanie badania przedstawia się następująco:

Powierzchnię badanego przedmiotu oczyszczasz od ewentualnych zanieczyszczeń, powłoki tlenków lub też warstwy srebrzenia, bo i to się może zdarzyć. Najlepiej przedmiot spiłować do głębokości 0,3 mm (w niewidocznym miejscu). W miejscu tym umieść kropelkę cieczy chromowej. Wystąpienie krwistoczerwonego osadu—plamy daje gwarancję, że badany przedmiot jest wykonany ze stopu, który zawiera srebro. Zresztą w rozdziale o kryształach mówiliśmy o reakcjach kationu Ag^+ z dwuchromianami. Natomiast w warunkach amatorskich nie uda Ci się ustalić próby srebra.

„I to byłoby na tyle" — jak mówi sympatyczny „profesor" Stanisławski.



OD GALASÓWKI DO ATRAMENTU

Galasy

Jeden z Twoich Kolegów w swoim liście pytał się, czym właściwie są tzw. galasówki, które w jego okolicach występują bardzo często i czy nie można by wykorzystać ich do jakichś ciekawych doświadczeń.

Pomysł ten bardzo mi się spodobał i po krótkim namyśle postanowiłem poświęcić mu jeden rozdział tej książki. Nim jednak przejdziemy do doświadczeń, przedstawię Ci trochę bliżej nasz nowy nietypowy surowiec.

Na pewno dobrze znasz charakterystyczne kulki-narośla spotykane na liściach dębu. To są właśnie galasówki. W zależności od pory roku zmienia się ich wielkość i barwa. Początkowo są małe i zielone, później wyraźnie rosną, lecz barwa nie ulega zmianie. Dopiero jesienią, gdy liście zaczynają schnąć, kuleczki jakby nabierały rumieńców — podobnie do niektórych gatunków jabłek, bieleją, lekką żółkną, a nawet pojawiają się na nich czerwonawe rumieńce.

Naciśnięte nogą lub ściśnięte palcami galasówki pękają. Przełom ich wnętrza przypomina jabłko. Przy pękaniu pojawia się sok. Jednak nie radzę Ci kosztować tych mini-jabłuszek ani ich soku. Nie zawierają co prawda żadnej piorunującej trucizny z rodzaju kurrary czy cyjanku, ale smak mają bardzo niemiły, ostry, piekący.

Pewno chcesz wiedzieć, czym właściwie są galasówki i skąd się biorą.

— I jaki mogę z nich mieć pożytek w laboratorium — uzupełniasz.

Dobrze, po kolei odpowiem na wszystkie te pytania.

Otóż kuliste te narośla powstają na liściach dębu, na ich spodniej stronie, po nakłuciu liścia i złożeniu jajek przez owada zwanego galasówką lub dębianką. Prawidłowa nazwa charakterystycznych narośli brzmi: galasy (jest to rzeczownik rodzaju męskiego, a więc liczba pojedyncza — ten galas). Potocznie nazywa się te kuleczki często dębiankami.

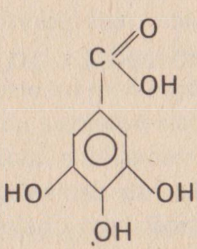
Tworzenie się galasów wywołane jest nienormalnym rozwojem tkanek roślinnych. Nienormalny rozwój zapoczątkowany jest wydzielinami rozwijającej się larwy. Skoro zerwiesz liść jeszcze z zielonym galasem z drzewa i przekroisz narośl, to znajdziesz w niej larwę galasówki-dębianki. Za to na naroś-

lach znajdujących się na opadłych już liściach zauważyć można łatwo jeden lub dwa otworki. To właśnie takim otworkiem galasówka opuszcza galasa.

Przejdę teraz do składu chemicznego. Galasy zawierają kilka garbników, głównie pochodne taniny. Są to skomplikowane związki zwane glikozydami. Wyodrębnienie z soku galasów samej taniny nie jest sprawą prostą, ponieważ towarzyszą jej różne inne substancje o podobnych właściwościach fizykochemicznych.

Kwas galusowy i tanina

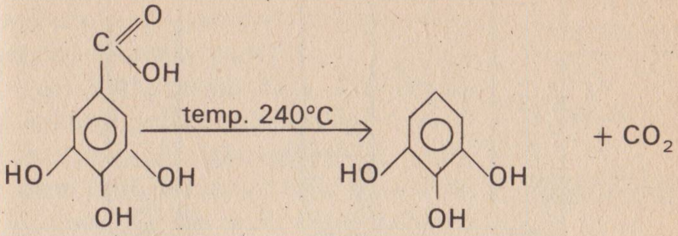
Wśród produków hydrolizy taniny zawartej w galasach, otrzymuje się kwas trójhydroksybenzoesowy



którego potoczna nazwa, właśnie od miejsca odkrycia, brzmi: kwas galusowy.

Twój nowy kwas w wodzie jest trudno rozpuszczalny — zaledwie 0,7 g kwasu na 100 cm^3 wody. Znacznie natomiast lepiej rozpuszcza się w alkoholu. Kwas galusowy w postaci stałej to bezbarwne lub żółtawe igiełki, topiące się w tempe-

raturze ok. 240°C. Ogrzany powyżej tej temperatury, kwas galusowy wydziela CO_2 i przechodzi w pirogalol.



kwas galusowy pirogalol.

Chlorek żelazowy $FeCl_3$ daje z kwasem galusowym niebieskawoczarny osad.

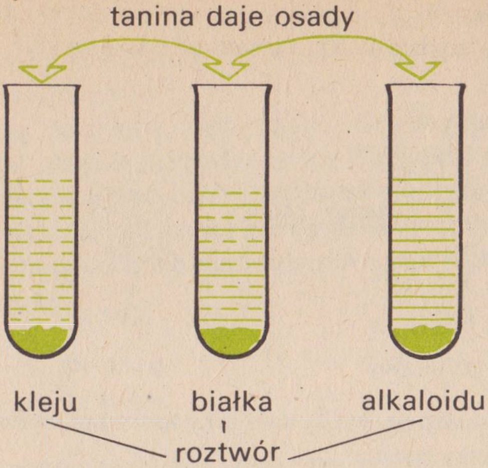
Jeżeli do roztworu białka, np. kurzego, roztworu kleju kostnego, żelatyny czy jakiegokolwiek alkaloidu, a więc np. teiny czy atropiny, dodasz roztwór kwasu galusowego, to nie wytrącą się żadne osady. Tanina w takich przypadkach — o czym zaraz będę mówił — zachowuje się zupełnie inaczej.

Ogrzej w probówce odrobinę kwasu galusowego z paru kroplami stężonego H_2SO_4. Zaobserwujesz łatwo pojawienie się barwy zielonej, a potem czerwonej. Jeżeli taki czerwony roztwór zalkalizujesz, zmieni swą barwę na niebieską.

Amoniakalny roztwór siarczanu miedziowego, $CuSO_4$, z kwasem galasowym osadu nie daje.

Zapamiętaj natomiast, że osady z kwasem galasowym dają:

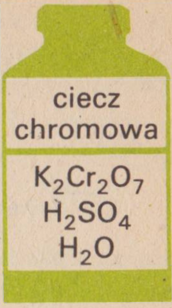
— wodorotlenek barowy $Ba(OH)_2$ (niebieski),
— wodorotlenek wapniowy $Ca(OH)_2$ (niebieskawy) i
— azotan rtęciawy $HgNO_3$ brunatny.



Sama tanina obejmuje mieszaninę estrów węglowodanów (glukozy) i fenolokwasów (kwasu dwugalusowego, galusowego i jeszcze kilku innych). Jest to bezkształtna, żółtawa albo brunatna masa, czasem proszek o charakterystycznym cierpkim smaku. Rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, nie rozpuszcza się natomiast w bezwodnym eterze, chloroformie i benzenie. Zmieszana z organicznym rozpuszczalnikiem staje się lepka i zatrzymuje go tak mocno, że nawet podczas suszenia pod zmniejszonym ciśnieniem nie oddaje go całkowicie.

Ogrzana tanina rozkłada się w temperaturze 200—220°C. Z $FeCl_3$ tanina daje takie same niebieskoczerwone osady, jak i kwas galasowy. Natomiast w przeciwieństwie do kwasu galasowego tanina strąca osady z roztworów kleju, białka, żelatyny alkaloidów.

Również i amoniakalne roztwory $CuSO_4$ dają z taniną ciemny osad. Dwuchromian potasu, $K_2Cr_2O_7$, w przeciwieństwie do kwasu galasowego, z taniną daje brunatny osad.



Na zakończenie chcę Cię jeszcze poinformować, że jeżeli z jakiejś mieszaniny zamierzasz wydzielić taninę, to dodajesz ciepły roztwór octanu ołowiawego. Strąci Ci się osad, który rozłożysz kwasem siarkowym. Jeżeli nie użyjesz go w nadmiarze, to cały H_2SO_4, reagując ze związkami ołowiu, utworzy nierozpuszczalny w wodzie $PbSO_4$, natomiast tanina pozostanie w roztworze wodnym.

Opisane reakcje możesz z powodzeniem wykonać, stosując jako surowiec mocną esencję herbacianą. Herbata przecież, oprócz alkaloidu teiny, zawiera sporo interesującej nas taniny.

Twój współpracownik – $FeCl_3$

— To jest oczywiście wszystko bardzo ciekawe, ale dla mnie, amatora-chemika najważniejsze jest pytanie —powtarzasz—jakie z galasami można wykonać ciekawe doświadczenia w domowym laboratorium?
Zaraz się o tym przekonasz.

Probówkę napełnij do 1/3 wodnym roztworem chlorku żelazowego, $FeCl_3$. Zwróć proszę specjalną uwagę na końcówkę „owy” i trójkę umieszczoną za symbolem chloru.



Oznacza to, że mamy tu do czynienia z trójchlorkiem żelazowym, czyli związkiem żelaza trójwartościowego, Fe^{3+}. I to jest sprawa bardzo ważna, bo mamy przecież i chlorek żelazawy, $FeCl_2$, pochodną żelaza dwuwartościowego Fe^{2+}. $FeCl_2$ jest związkiem bardzo popularnym, a otrzymać go możesz łatwo roztwarzając żelazo w kwasie solnym:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

Niestety, do doświadczeń, które będziemy przeprowadzali z galasami, ten związek się nie nadaje. Użyć musisz koniecznie $FeCl_3$. Ponieważ już do tego, które zaraz wykonasz, jak też jeszcze wielu następnych doświadczeń z galasami i taniną konieczny będzie chlorek żelazowy, $FeCl_3$, warto przygotować większą porcję tego związku.

Nabycie $FeCl_3$ nie jest wcale łatwe, dlatego podaję Ci zaraz przepis na jego wykonanie.

Zacznę od wiadomości encyklopedycznych o $FeCl_3$.
Chlorek żelazowy ma postać czarnobrunatnych kryształków. Ma on ciężar właściwy 2,804. Topi się w temperaturze 282°C. Wrze w temperaturze 315°C. Rozpuszcza się dobrze w wodzie, eterze, etanolu i acetonie. Tworzy krystaliczną, higroskopijną sól sześciowodną, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, topiącą się w temperaturze 37°C



i wrzącą w temperaturze 280—285°C. Przy 37°C chlorek traci swoją wodę krystalizacyjną i w tej postaci jest rozpuszczalny w etanolu i w eterze. W wodzie jest zawsze rozpuszczalny.

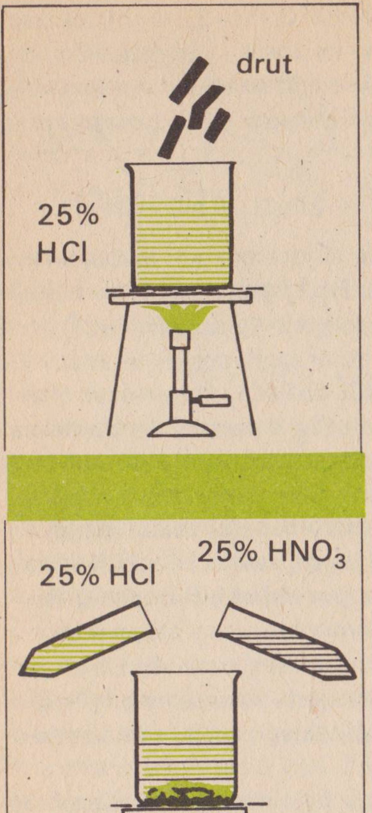
A teraz podaję, jak przebiegają reakcje chemiczne podczas otrzymywania $FeCl_3$:

$$3FeCl_2 + HNO_3 + 3HCl \rightarrow 3FeCl_3 + NO + 2H_2O$$

Z równania reakcji wynika, że surowcem jest wspomniany przed chwilą chlorek żelazawy, $FeCl_2$, który następnie zostaje utleniony do chlorku żelazowego. Ale Ty zamiast $FeCl_2$ użyjesz po prostu drut stalowy, który roztworzony w znany Ci już sposób w kwasie solnym HCl, da $FeCl_2$. Dopiero tak otrzymany półprodukt utlenisz do $FeCl_3$. Bierzemy się do dzieła.

Na gorąco roztwarzaj 25 g drutu żelaznego w 50 cm^3 25% kwasu solnego. Otrzymany roztwór przesącz, a pozostałe żelazo zważ. Na każde 10 g roztworzonego żelaza dodaj do przesączu 26 g 25% kwasu solnego i jeszcze 14 g 25% kwasu azotowego. Powstały roztwór ogrzewaj na łaźni wodnej. Roztwór przybiera z początku ciemnobrunatne zabarwienie, a później troszkę jaśnieje. Na fakt, że reakcja zakończyła się już, wskaże nam brak jonów żelazawych w roztworze. (Próbka roztworu nie będzie dawała niebieskiego osadu z żelazicyjankiem potasowym.)

Próbka Twego roztworu nie powinna dawać reakcji na azotany. (Brak brunatnego pierścienia między próbką roztworu a mieszaniną składającą się z dwu objętości stężonego kwasu siarkowego i jedną objętością roztworu siarczanu żelazawego.) Bliższe szczegóły dotyczące tych reakcji znajdziesz w książce „Pierwiastki w moim laboratorium" w rozdziałach poświęconych żelazu i azotowi.



Roztwór zagęść na łaźni piaskowej albo też przez ogrzewanie na siatce; aż do otrzymania ciężaru ok. 50 g. Gęsty syrop razem z parownicą odstaw do krystalizacji w lodówce na kilka dni. Otrzymane kryształy oddziel od parownicy przez jej lekkie ogrzanie. Kryształy sproszkuj i od razu umieść w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Aby samemu ocenić swoją biegłość eksperymentatorską zważ otrzymane kryształy. Teoretyczna wydajność przeprowadzonej reakcji, to 50 g chlorku żelazowego, której nie wymaga się najczęściej nawet na ćwiczeniach laboratoryjnych od studenta chemii. Jeżeli więc Tobie uda się otrzymać ponad 40 g, czyli uzyskać 80% wydajności teoretycznej, możesz już być z siebie zadowolony.

Ponieważ dysponujesz już podstawowym odczynnikiem jakim jest $FeCl_3$, możesz przystąpić do doświadczeń z galasami. Do przygotowanej probówki z wodnym roztworem chlorku żelazowego, $FeCl_3$, wpuść kroplę soku galasowego albo wrzuć kawałeczek tej narośli.

Efekt jest natychmiastowy, prawda? Dodanie soku galasowego do roztworu $FeCl_3$ wywołuje utworzenie się czarnoniebieskiej cieczy podobnej do atramentu.

To nawet nie żadne porównanie czy przenośnia. W probówce wytworzyłeś odrobinę prawdziwego atramentu. Tak jest. Przez wiele wieków właśnie z dębowych galasów i związków żelazowych wyrabiano doskonały atrament zwany wtedy inkaustem. Dopiero syntetyczne barwniki otrzymane pod koniec XIX wieku wyparły galasy z produkcji atramentów.

Tak więc dębowe galasy zawierają sporo garbników. Dla Ciebie najbardziej interesująca będzie tanina. To właśnie tanina reagując z $FeCl_3$ daje niebieskoczarną ciecz stosowaną do wyrobu atramentów.

Zupełnie rozumiem, że chciałbyś teraz wzorem średniowiecznych alchemików wykonać chociaż małą porcję inkaustu z galasów. Przepis mam dla Ciebie już przygotowany:

15 g miazgi z pogniecionych galasów zalej 50 cm^3 zimnej wody, dokładnie wymieszaj i pozostaw na 48 godzin. Po tym czasie klarowną ciecz znad osadu delikatnie zlej, a osad zalej nową porcją 40 cm^3 zimnej wody i w ten sposób otrzymasz drugą porcję cieczy. Połącz oba wyciągi, całość przesącz i do przesączu dodaj 2 g gumy arabskiej.

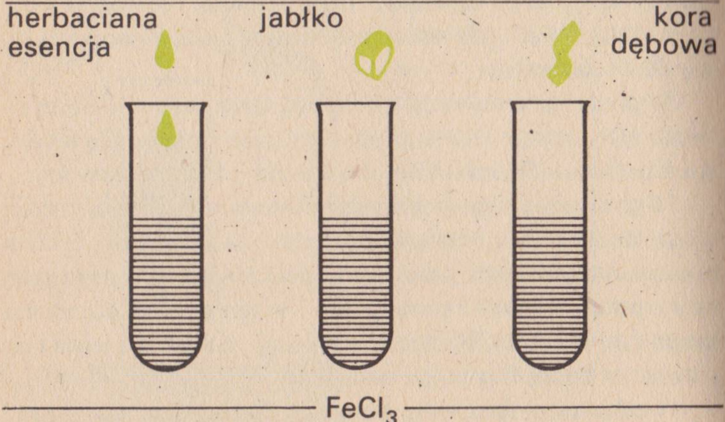
W oddzielnym naczyniu przygotuj stężony roztwór wodny

6 g $FeCl_3$ i dodaj do przesączu z galasów. Otrzymasz około 100 cm^3 niebieskoczarnego atramentu. Wielką jego zaletą jest niepłowienie na słońcu.

Charakterystyczną reakcję z $FeCl_3$, dzięki której otrzymałeś przed chwilą inkaust, zawdzięczasz faktowi, że galasy zawierają taninę.

— Ale czy tanina jest tylko w galasach? — pytasz.

Nie. Jej obecność wykryjesz zaraz i w innych produktach. W tym celu 3 probówki napełnij do 1/3 wodnym, 1—2% roztworem $FeCl_3$. Teraz kolejno do probówek dodawaj:
do pierwszej 3—4 krople mocnej esencji herbacianej,
do drugiej 1 cm^3 utartej miazgi jabłka,
do trzeciej okruszek kory dębowej.
W każdej z probówek zajdzie natychmiast barwna reakcja. Najsilniejszą przemianę barwną zaobserwujesz w probówce pierwszej. Z doświadczenia tego wyciągniesz więc wniosek,



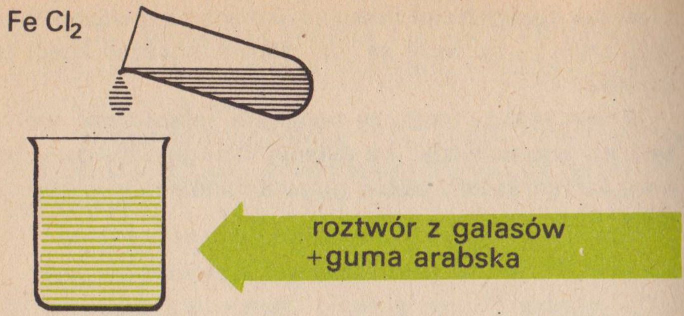
że jabłko, kora dębowa i esencja herbaciana zawierają taninę, przy czym w herbacie są już całkiem pokaźne ilości tego związku.

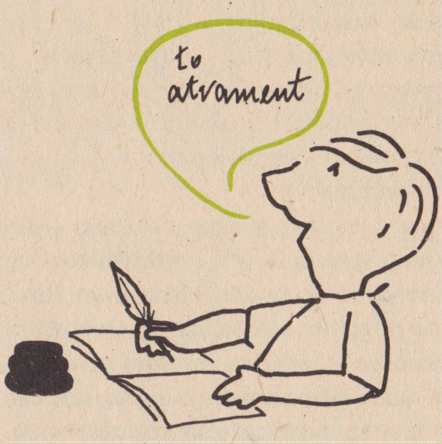
Znając reakcje taniny ze związkami żelazowymi, sam możesz już odpowiedzieć na pytanie, dlaczego stalowe ostrze noża, którym kroimy jabłko, po paru minutach wyraźnie czernieje.

Sekretne pismo

Teraz, mając taninę lub sok z galasów możesz wykonać tajemny atrament, lub — jak nazywają to inni — atrament sympatyczny. Cały efekt i zabawa przy jego stosowaniu polega na tym, że pismo po wyschnięciu jest niewidoczne. Dopiero podziałanie odpowiednim wywoływaczem czyni pismo dobrze widocznym.

Dowolny tekst, a może rysunek, wykonujesz na czystym, gładkim papierze 2—3% wodnym roztworem taniny, kwasu galusowego albo sokiem galasowym rozcieńczonym 1 : 3 wodą. Aby otrzymać sok galasowy gnieciesz w szklanym naczyńku kilkanaście galasów i miazgę zawijasz w poprzednio zmoczoną wodą bardzo gęstą tkaninę, no i silnie wyciskasz. Przez oczka tkaniny przesączy się sok galasowy. Oczywiście daleko mu do czystej taniny, ale jako składnik atramentu sympatycznego może Ci bardzo dobrze posłużyć.
Dla lepszego zamaskowania atramentu sympatycznego, po jego wyschnięciu, na Twojej kartce papieru możesz w tym samym miejscu napisać cokolwiek na maszynie czy długopisem.





Gdy nadejdzie potrzeba odczytania „tajnego" tekstu, na kartkę papieru kładziesz płatek ligniny albo bibułę lekko nasyconą 10% wodnym roztworem $FeCl_3$. Po paru sekundach na papierze pojawi się granatowy rysunek czy napis poprzednio wykonany taniną, kwasem galusowym czy sokiem z galasów.

Doświadczenia z otrzymywaniem inkaustu przypomniały mi pytania często powracające w listach Twoich kolegów:
— Czym wywabić plamę z atramentu?
— Jak usunąć rysunki wykonane długopisem?
— Co zrobić z plamą z czarnego tuszu kreślarskiego?
— Jak i z czego wykonać dobry tusz do długopisów?
— Czy w domowych warunkach można zrobić niespieralny tusz do znakowania tkanin?
Postaram się odpowiedzieć na te pytania.

Aby jednak należycie i racjonalnie zwalczyć wroga, bo o to najczęściej idzie, należy go dobrze poznać. — Nie może być więc mowy o wojnie z plamami z tuszu czy atramentu, jeżeli nie wiesz z czego się składa dany tusz czy atrament.
Zacznę od atramentów.

W zależności od przeznaczenia mamy więc różnobarwne zwykłe atramenty do pisania (już dziś coraz rzadziej stosowane), różnobarwne atramenty do wiecznych piór (dzięki modzie retro znów popularne), atramenty hektograficzne, różnobarwne atramenty do stempli (popularnie zwane tuszami), atramenty do długopisów (również potocznie zwane tuszami), oraz całą gamę atramentów specjalnych: do pisania na szkle, metalach, na tworzywach sztucznych, tkaninach i innych podłożach.

Wspólną cechą wszystkich wymienionych atramentów jest ich podobny skład.

Każdy atrament składa się z:
— wodnej, spirytusowej lub innej zawiesiny bądź roztworu barwnika,

— roztworu składnika nadającego odpowiednią konsystencję, a więc lepkość, gęstość itd.,
— środka konserwującego.

Barwnikami stosowanymi do wyrobu atramentów są zasady, i to trzeba tu podkreślić, syntetyczne barwniki organiczne, np. czerń atramentowa, błękit anilinowy, błękit metylowy, zieleń anilinowa, fuksyna, fiolet metylowy itd. Rodzaj stosowanego barwnika ma doniosłe znaczenie przy wywabianiu plam. O ile bowiem barwniki organiczne dają się utlenić lub zredukować, przez co tracą barwę, o tyle barwniki czy pigmenty mineralne, jak np. ultramaryna czy pochodne taniny związków żelaza, nie dają się odbarwić.

Do nadania atramentom odpowiedniej konsystencji stosowana jest gliceryna, guma arabska, zagęszczone oleje roślinne.

Ostatnią, trzecią grupę surowców stanowią środki konserwujące. W tym przypadku są to: fenol, tymol, formalina. Ich zadaniem jest zapobieganie procesom gnilnym i rozwoju pleśni.

Skład i usuwanie tuszy

W przeciwieństwie do atramentów, które z zasady wsiąkają w podłoże, a więc w papier, tkaninę czy drewno, tusze wysychając tworzą nieznaczną wypukłość na podłożu.

W skład tuszy, podobnie jak i atramentów, wchodzi:
— roztwór podstawowy lepiszcza,
— pigment,
— środek konserwujący.

Roztwór podstawowy, którego zadaniem jest poprzez wytworzenie odpowiedniej lepkości, utrzymanie pigmentu w stanie zawiesiny, składa się z odpowiednio preparowanych roztworów szelaku, kleju kostnego czy gumy arabskiej.

Pigmentami stosowanymi do wyrobu tuszy są: sadza, biel tytanowa, żółcień kadmowa, zieleń chromowa, czerwień żelazowa, ultramaryna.

Środki konserwujące to najczęściej— boraks, fenol, formalina. I tu zaraz uprzedzam Cię, że mineralne pigmenty stosowane do wyrobu tuszy nie przestraszą się łagodnych utleniaczy czy reduktorów. Podczas wywabiania plam możesz oczywiście sięgnąć do arsenału środków „mocniejszych", jak chociażby woda królewska. Nie oprze się jej oczywiście np. biel tytanowa, czerwień żelazowa czy inny pigment, operacja uda się więc na pewno, ale pacjent, czyli papier lub tkanina, nie wytrzymają również takiego zabiegu.

Najgorzej, zupełnie beznadziejnie, przedstawia się sprawa wywabiania dobrego tuszu czarnego. Jak wiesz, pigmentem do jego wyrobu jest sadza, praktycznie biorąc w niczym nie rozpuszczalna. Dlatego też plamy czy pismo wykonane tuszem czarnym możesz usuwać z papieru lub kalki kreślarskiej jedynie w sposób mechaniczny, a więc przez skrobanie. Natomiast usunięcie starych, zeschniętych plam tuszu czarnego z tkanin jest wręcz niewykonalne. Plamy świeże możesz próbować usunąć za pomocą dużej ilości wody i detergentu, oraz 3% roztworu amoniaku. Amoniak rozpuszcza lepiszcze tuszu, a tym samym ułatwia późniejsze mechaniczne usunięcie samych cząstek sadzy za pomocą wody i detergentu.

I jeszcze podam Ci prosty sposób na dokonanie korekty pisma maszynowego lub rysunku kreślonego tuszem czarnym

w niektórych przypadkach, np. gdy mają być one powielane później metodą kserograficzną. Zbędne pismo czy fragment rysunku pokrywasz pędzelkiem białą pastą-kremem, zwaną korektiną. Oryginalną korektinę, jeszcze u nas trudno dostępną w handlu, zastąpić możesz białą, dobrze kryjącą plakatówką.

Wywabianie plam z atramentu

Sposobami, które zaraz omówimy, wywabiać można plamy z różnego rodzaju atramentów, a więc również i długopisów. Technika postępowania jest różna w zależności od rodzaju materiału podłoża.

Plamy na tkaninach

Po podłożeniu pod tkaninę grubej warstwy ligniny, plamę zwilżasz ciepłą wodą, po czym pokrywasz ją kilku kroplami gliceryny. Glicerynę rozcierasz starannie palcem lub bagietką szklaną, a gdy się już zabarwi, spłukujesz ją wodą. Opisaną czynność, przy częstej zmianie ligniny, powtarzaj tak długo, aż gliceryna zupełnie przestanie się już barwić.
Ponieważ gliceryna nie pozwala na całkowite usunięcie plamy, pozostałe resztki barwnika zniszcz przez jego utlenienie. Jeżeli masz do czynienia z białą wełną lub jedwabiem, to po podłożeniu pod plamę ligniny klep tkaninę tamponem zwilżonym ciepłym, 5%-owym amoniakiem, spłucz wodą, po czym zwilż 10% wodnym roztworem kwasu szczawiowego. Gdy plama zniknie, tkaninę spłucz dokładnie wodą, albo najlepiej — upierz.

Skoro masz do czynienia z plamą na wełnie barwionej, zwilż ją 5% wodnym roztworem kwaśnego fluorku sodu z dodatkiem paru kropli kwasu octowego. Zabarwiony roztwór spłukuj wodą i nakładaj następną porcję. Czynność powtarzaj aż roztwór przestanie się barwić.

Z pozostałych gatunków tkanin plamy z atramentu wywabiasz w wyżej już opisany sposób, a więc gliceryną i poprzez klepanie tamponem zwilżonym 10%-owym amoniakiem. Po spłukaniu wody, resztki plamy usuń przez zwilżenie 3% roztworem wody utlenionej. Na zakończenie czyszczone miejsce trzeba dokładnie spłukać wodą lub uprać.

Nie zapominaj również o jak najczęstszym zmienianiu podkładu ligninowego. Przecież w ligninę wsiąka sporo roztworu barwnika.

Plamy na papierze, tekturze, kartonie

Musisz wykonać 2 roztwory:

1) Do 100 cm^3 zimnej wody w naczyniu szklanym lub porcelanowym wsyp paczkę tzw. chlorku do prania oraz 30 g sody krystalicznej. „Chlorek" zwany również wapnem chlorowanym, $CaCl(OCl)$, jak też sodę krystaliczną, Na_2CO_3, można kupić w drogeriach lub sklepach z farbami. Wapno chlorowane jest to podchloryn wapniowy, który reagując z sodą daje Ci podchloryn sodowy, $NaOCl$.
Po wsypaniu obu składników do wody, zawartość naczynia starannie mieszaj przez 10 minut. Następnie całość pozostaw w spokoju, aby nierozpuszczalny osad mógł opaść na dno. Gdy to nastąpi, delikatnie zlej górną warstwę zielonkawego płynu, a biały osad wyrzuć. Płyn ten musisz teraz przesączyć przez saczek z bibuły lub waty, przelać do butelki po piwie

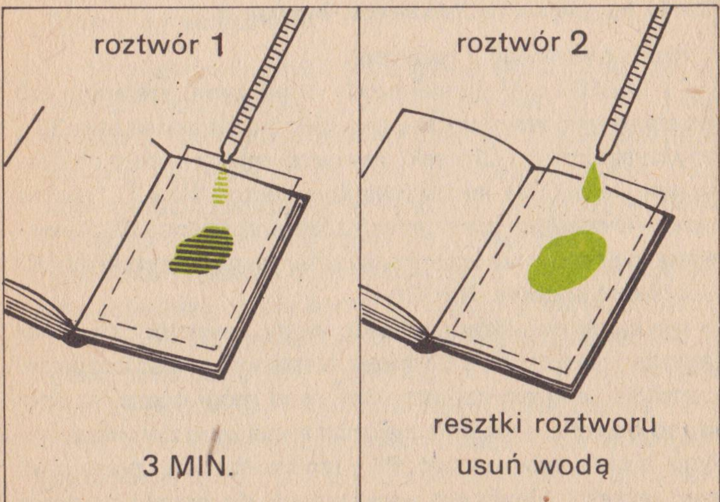
albo winie (z ciemnego szkła) i szczelnie zakorkować korkiem gumowym.

Jest to gotowy roztwór pierwszy.

Taki gotowy roztwór pierwszy może Ci zastąpić spotykany w handlu płyn „Wybielinka" lub inny o tym samym zastosowaniu.

2) W sklepie z materiałami fotograficznymi kup torebkę utrwalacza fotograficznego, którego głównym składnikiem jest tiosiarczan sodu, $Na_2S_2O_3$. Torebkę utrwalacza rozpuść w 300 cm^3 wody jeszcze ciepłej, świeżo przegotowanej, po czym gotowy już roztwór wlej również do butelki z ciemnego szkła.

W ten sposób masz gotowy już i roztwór drugi.



Przystępując teraz do wywabiania pisma, plam z długopisów czy atramentu na papierze, kartonie lub tekturze, pod zaplamione miejsce podłóż bibułę, po czym plamę pokryj kilku kroplami roztworu 1.

Gdy atrament zniknie, co trwa na ogół 1—3 minuty, płyn 1 zbierz z papieru bibułą, po czym miejsce to pokryj kilku kroplami roztworu 2. Po następnych 2—3 minutach bibułą zbierz resztki roztworu 2 i na jego miejsce dwukrotnie nałóż i zbierz po kilka kropli wody.

Roztwór 1, czyli roztwór silnego utleniacza, jakim jest podchloryn, niszcząc barwnik atramentu usuwa plamę. Ponieważ jednak roztwór ten, działając długo, niszczy również papier czy karton, zobojętnia się go roztworem 2. Z kolei roztwór 2 po wyschnięciu może spowodować powstanie żółtej plamy. Aby do tego nie dopuścić, resztki roztworu 2 usuwasz właśnie wodą.

Atrament do długopisów

Bardzo, bardzo dużo listów otrzymuję z prośbami o przepis na atrament do długopisów. Postaram się więc omówić teraz ten temat, chociaż, lojalnie Cię uprzedzam, że sprawa jest trudna, surowce niełatwe do zdobycia, a dobre wyniki uzyskuje się dopiero po nabraniu odpowiedniej wprawy.

Jak może i wiesz z własnego doświadczenia, amatorskie próby wykonania atramentu do długopisów polegają na ucieraniu odpowiedniego pigmentu lub barwnika z gliceryną.

Niestety, ja tego rodzaju postępowanie muszę z góry wykluczyć, gdyż absolutnie nie prowadzi do celu. Tak otrzymany

atrament jest zbyt rzadki, a na dodatek ulega rozwarstwieniu. Napełniony nim długopis zalewa, brudzi, a często po prostu przestaje pisać wskutek rozwarstwienia się atramentu.

Aby więc atrament do długopisów miał odpowiednią konsystencję i to do tego trwałą, a zarazem dobrze wypełniał swoje zadanie, w jego skład oprócz pigmentu wchodzić muszą: utleniany olej rycynowy, oraz odpowiednie żywice syntetyczne.

Tak więc pierwszą czynnością Twoją będzie utlenienie oleju rycynowego. Do zlewki ustawionej w naczyniu z wodą wlej olej rycynowy i po ogrzaniu do temperatury 25°C przepuszczaj przez jego warstwę powolny strumień pęcherzyków powietrza. Utlenianie powietrzem oleju rycynowego w tej temperaturze powinno trwać co najmniej 2 godziny.

Do tak spreparowanego oleju rycynowego w ilości 10 cm^3 dodaj:

a) 2% glikolowego roztworu żywicy poliwinylooctanowej,

b) 20% zawiesiny odpowiedniego barwnika w oleju rycynowym.

Ilości poszczególnych składników ściśle określić się nie da, bo trzeba je dobrać eksperymentalnie. Zasadą jest, aby po dokładnym wymieszaniu uzyskać atrament o konsystencji pasty.

— Olej rycynowy zdobędę w aptece — stwierdzasz, — ale skąd wziąć żywicę poliwinylooctanową? — kombinujesz.

Bądź dobrej myśli, jest niemal w zasięgu Twojej ręki. Otóż źródłem żywicy poliwinylooctanowej może być dostępny w handlu klej POW (polioctan winylu). Podstawowym składnikiem tego kleju jest właśnie żywica poliwinylooctanowa. Ponieważ gotowy klej zawiera nieodpowiednie rozpuszczalniki, klej musisz wylać do parowniczki i pozwolić rozpu-

szczalnikowi wyparować. Pozostałą na dnie parowniczki suchą żywicę poliwinylooctanową rozpuść w glikolu etylenowym. Związek ten, jako zimowy płyn do chłodnic samochodowych, sprzedają stacje benzynowe (tzw. płyn Borygo). Barwnikami stosowanymi do wyrobu atramentów do długopisów są: ultramaryna, brunat kaselski, żółcień chromowa, czerwień kadmowa, nigrozyna. Barwniki te w stosunku 1:5 trzeba zarobić utlenianym olejem rycynowym i bardzo dokładnie utrzeć w moździerzyku. Dopiero tak uzyskaną 20% zawiesinę dodajesz do oleju i żywicy.

Reasumując, ostrzegam Cię, że wykonanie w warunkach amatorskich atramentu do długopisów jest w zasadzie możliwe, ale bardzo pracochłonne. Puste rurki do długopisów napełnia się tuszem za pomocą strzykawki z grubą igłą.

Na zakończenie przypominam, że plamy z atramentu do długopisów, właśnie ze względu na ich skład chemiczny, wywabiamy tak jak i plamy ze wszystkich innych atramentów.

Warto też pamiętać, że plamy z długopisów ze skóry dłoni możesz łatwo usunąć spirytusem denaturowanym. Bo ubrudzić się przy tym możesz. Niemniej, jako chemik namawiam Cię do spróbowania sił, i to więcej dla własnej satysfakcji, niż praktycznego efektu. Jednocześnie jako ojciec oświadczam Ci, że chętnie pokryję koszty Twoich długopisów, bo będą niższe niż szkody, jakich możesz dokonać poprzez zaplamienie w czasie doświadczeń!



BARWY, KWASY I ZASADY

Barwne reakcje

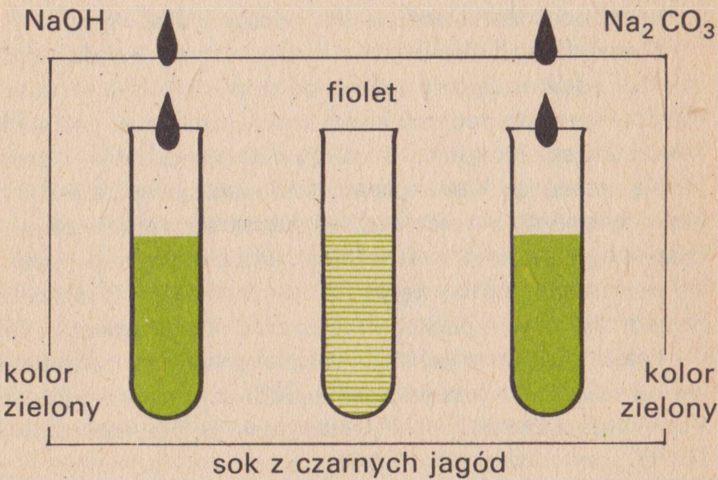
Co prawda nie wiem, w jakiej porze roku wpadnie Ci w ręce ta książeczka, ale jestem przekonany, że przy odrobinie zaradności i pomysłowości, uda Ci się zdobyć próbkę, dosłownie 2—3 łyżeczki jakiegokolwiek przetworu z czarnych jagód. Może to być sok, kompot czy nawet marmolada z tych smacznych owoców leśnych. Wcale nie muszą być świeże. Jednak muszą to być koniecznie przetwory z czarnych jagód. Pod tym względem jestem bardzo uparty i nie pozwolę czarnych jagód zastąpić smaczniejszymi nawet może borówkami, porzeczkami czy żurawinami.

Dlaczego?

Chwilowo tego nie zdradzę. Ale za to zapraszam do współdziałania.

Do probówki z wodą dodaj pół łyżeczki soku z czarnych jagód, całość wstrząsaj, aby się dobrze wymieszała, po czym popatrz na probówkę pod światło. Łatwo zauważysz, że barwa roztworu jest czerwonofioletowa. Jeżeli roztwór jest mętny, to go koniecznie przesącz.

Teraz zawartość probówki podziel na 3 części, czyli po 1/3 płynu przelej do dwu następnych probówek. 3 probówki ustaw w stojaczku obok siebie tak, aby barwę płynów było można wygodnie obserwować pod światło. Zamiast obserwacji pod światło, za probówkami umieścić możesz kartkę białego papieru. Takie proste rozwiązanie ułatwi Ci znacznie obserwację barw roztworów. Teraz do probówki lewej dodaj



parę kropli wodnego roztworu wodorotlenku sodu, NaOH, lub wodorotlenku potasu, KOH. Nie trzeba być specjalnie bystrym obserwatorem, aby dostrzec zmianę jaka zaszła w probówce lewej. Roztwór dotychczas czerwonofioletowy stał się nagle trawiastozielony.

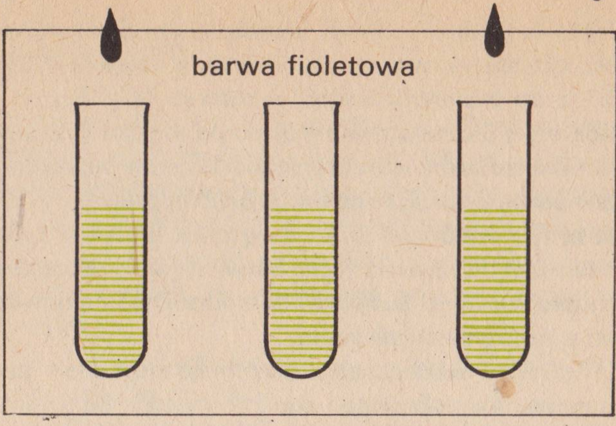
Z kolei do probówki prawej dodaj parę kropli stężonego roztworu węglanu sodu, czyli sody, Na_2CO_3.

I teraz również nastąpi zmiana barwy płynu z czerwonofioletowej na zieloną.

Kontrast z poprzednią barwą jest doskonale widoczny, bo w probówce środkowej, specjalnie dla porównania, pozostawiłeś roztwór o pierwotnej barwie.

Dla nikogo nie jest tajemnicą, że wodne roztwory, zarówno wodorotlenków sodu lub potasu, bądź też wodne roztwory sody, odznaczają się odczynem alkalicznym. Stąd też nasz pierwszy wniosek, że zmiana barwy soku z czarnych jagód zachodzi po dodaniu roztworu o odczynie alkalicznym.

Sporządź teraz rozcieńczony wodny roztwór kwasu solnego, HCl, i dodawaj go dosłownie po kropli do probówki lewej. Każdorazowo po dodaniu kropli kwasu zawartość probówki mieszaj przez potrząśnięcie, po czym chwilę odczekaj i dodaj kroplę następną. Jeżeli wystarczy Ci cierpliwości, a jest ona konieczną cechą prawdziwego eksperymentatora, to zauważysz, że po dodaniu pewnej ilości HCl, któraś jego kropla wywoła nagle zmianę barwy. Jaką zmianę? — Oczywiście powrót do barwy poprzedniej, czerowonofioletowej. (Ten sam efekt otrzymasz, jeżeli do drugiej probówki, oczywiście nie tej środkowej, lecz tej prawej, dodasz po kropli dowolny kwas, np. azotowy, HNO_3, siarkowy, H_2SO_4, fosforowy, H_3PO_4, czy octowy, H_3CCOOH.)



Każdy dowolny kwas przywraca roztworowi jego poprzednią barwę. Świadkiem i wzorcem pierwotnej barwy jest roztwór w probówce środkowej.

A oto i wniosek drugi — zmiany barwy soku z czarnych jagód, wywołane roztworami o odczynie alkalicznym, są całkowicie neutralizowane przez dodanie odpowiedniej ilości kwasu.

Do probówki nalej mocnego wodnego wyciągu z liści herbacianych, czyli mówiąc po prostu — mocnej esencji. Tak jak i poprzednio, zawartość podziel na 3 probówki, które umieść w stojaczku i jako tło stosuj kartkę białego papieru. Probówka środkowa posłuży Ci jako świadek i wzorzec pierwotnej barwy esencji. Natomiast do probówki lewej i prawej dodaj po 2—3 krople roztworu dowolnego kwasu, np. do jednej HCl, a do drugiej HNO_3. Natychmiast po dodaniu kwasu barwa esencji blednie i staje się mniej intensywna, a pierwotny kolor brunatnoczerwony przechodzi w żółty.

Teraz do probówki lewej i prawej dodawaj, ale powoli, po kropli, do jednej wodny rozcieńczony roztwór KOH lub NaOH, a do probówki drugiej — roztwór Na_2CO_3.

Podobnie jak i w doświadczeniu poprzednim, odpowiednia dawka roztworu o odczynie alkalicznym powoduje taką zmianę barwy esencji, że powraca jej kolor pierwotny. Mianowicie żółty roztwór esencji staje się znów brązowoczerwony.

Tak więc i tym razem zmiany barwy wywołane przed dodanie kwasu zostały zneutralizowane odpowiednią dawką roztworu o odczynie alkalicznym.

I Ty, i inni eksperymentatorzy znają doskonale papierki lakmusowe, fenoloftaleinę i oranż metylowy. Są to skomplikowane związki organiczne, zmieniające swoją barwę zarówno pod działaniem roztworów o odczynie alkalicznym, jak też i roztworów o odczynie kwaśnym.

I tak, powszechnie wiadomo, że papierek lakmusowy w środowisku kwaśnym jest czerwony. Natomiast odczyn zasadowy zmienia barwę lakmusu na niebieską, fenoloftaleiny — na krwistoczerwoną, a oranżu metylowego — na żółtą.
Z kolei posiadacze ubrań drelichowych o barwie szarozielonej, czyli tzw. khaki, wiedzą z doświadczenia, że pod pachami i na kołnierzu, a więc w miejscach zetknięcia się tkaniny z potem, który jak wiadomo ma odczyn kwaśny, pojawiają się fioletoworóżowe plamy. Również i użytkownikom ubrań z dzianiny barwy czerwonej, nie obce jest zjawisko pojawiania się plam o barwie niebieskiej.

Na szczęście jednak tak w jednym jak i drugim przypadku, upranie mydłem, którego wodne roztwory odznaczają się alkalicznym odczynem, przywraca najczęściej tkaninom i dzianinom ich właściwą, poprzednią barwę.

Co to jest pH?

We wszystkich tu opisanych przypadkach, a więc soku z czarnych jagód, esencji herbacianej, lakmusu, fenoloftaleiny, oranżu metylowego czy też barwników stosowanych do tkanin, zmiany odczynu środowiska wywołują zmiany barwy. Z zasady jednak to, czego dokona w zakresie zmiany barwy odczyn alkaliczny, niweczone jest przez odczyn kwaśny i odwrotnie.

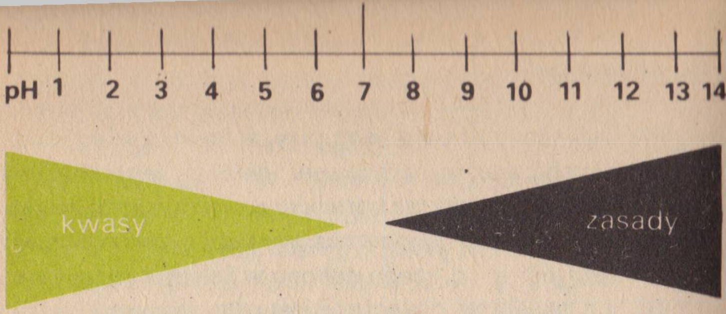
— Dlaczego tak się dzieje? — pytasz. — No i w ogóle... No proszę Cię, śmiało.

— Dlaczego i na jakiej podstawie mówimy, że dany roztwór ma odczyn kwaśny, a inny alkaliczny?

Masz rację, warto o tym pomówić. Tłumaczenie, że wszystkie wodne roztwory kwasów mają odczyn kwaśny, a zasad — zasadowy, byłoby przysłowiowym masłem maślanym. Argument, że jedne barwią papierek lakumusowy na czerwono, a inne na niebiesko, również niczego nie tłumaczy.

Otóż podstawową przyczyną takiego czy innego odczynu wodnych roztworów jest panujące w nich stężenie jonów wodorowych H^+. Ponieważ stężenia tych jonów są bardzo małe, bo wynoszą milionowe i mniejsze ułamki, dla ułatwienia podaje się je w postaci wykładników potęgi. I tak zamiast pisać $\frac{1}{10\,000}$, możemy zapisać — 10^{-4}.

W przypadku stężenia jonów wodorowych wykładnik potęgi ma znak ujemny. W praktyce posługujemy się wartością tego wykładnika bez znaku „—". Wartość tę, zapamiętaj to sobie dobrze, oznaczamy pH (od łacińskiego — potentium hydrogenia, czyli stężenie wodoru). I tak w roztworach silnie



kwaśnych panuje duże stężenie jonów H^+ od 10^{-1} do 10^{-3} mola/dm³. O rożtworach takich mówimy, że ich pH wynosi od 1 do 3.

Słabe kwasy mają pH od 4 do 6. Czysta woda, o odczynie całkowicie obojętnym, ma stężenie jonów H^+ równe 10^{-7} mola na decymetr sześcienny, czyli pH czystej wody wynosi 7.

W słabych zasadach stężenie jonów wodorowych jest jeszcze mniejsze, od 10^{-8} do 10^{-10} mola, czyli ich pH wynosi 8—10. No, i wreszcie przychodzą roztwory mocnych zasad. Wartość ich pH zawarta jest w granicach 11—14. Dla utrwalenia w pamięci tych bardzo ważnych dla każdego chemika wartości, przyjrzyj się uważnie poniższej tabelce:

wartość pH	1 2 3 4 5 6	7	8 9 10 11 12 13 14
odczyn	kwaśny	obojętny	zasadowy

Czy możesz mi powiedzieć, jak dysocjują kwasy?

— Kwasami nazywamy takie związki, których cząsteczki przy dysocjacji elektrolitycznej wytwarzają jony, dokładniej kationy wodorowe H^+ — recytujesz.

Proszę o przykłady.

— Kwas solny, HCl, dysocjując daje jony H^+ i Cl^-, siarkowy, H_2SO_4 — jony $2H^+$ i SO_4^{2-}.

Bardzo dobrze.

Z kolei wszystkie wodorotlenki przy dysocjacji elektrolitycznej wytwarzają jony ujemne, a więc aniony wodorotlenkowe OH^-.

A teraz ja daję przykłady:
wodorotlenek sodu, NaOH, dysocjując daje jony Na^+ i OH^-
wodorotlenek wapnia, $Ca(OH)_2$ — daje jony Ca^{2+} i $2OH^-$,
wodorotlenek litu, LiOH — daje jony Li^+ i OH^-.

I oto rodzi się w Twoim sercu poważna wątpliwość. Rozumujesz bowiem tak. — W wyniku dysocjacji elektrolitycznej kwasów w roztworze pojawia się spora ilość jonów H^+, to jasne. Ale jak tu mówić o jonach H^+ w przypadku roztworów wodorotlenków, które dysocjując dają jony OH^-?

Bardzo słuszne pytanie. Jednak chciałbym Ci przypomnieć pewną sprawę, na którą chyba zwróciłeś zbyt małą uwagę. Jakie pH ma czysta woda?

— 7.

Tak. Oznacza to, że stężenie jonów wodorowych H^- w czystej wodzie wynosi 10^{-7} mola na decymetr sześcienny:

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

Oto na jeden miliard ($1\,000\,000\,000 = 10^9$) cząsteczek H_2O, dwie są zdysocjowane. Wynika z tego dalej, że 1 dm^3 wody jest zaledwie jedna dziesięciomilionowa $\left(\frac{1}{10\,000\,000}\right)$ grama jonów H^+, co odpowiada 10^{-7}. Stąd właśnie pH wody wynosi 7, tj. w wodzie zupełnie czystej jest określone stężenie

jonów H^+. W miarę dysocjowania w wodzie substancji o odczynie alkalicznym pierwotne stężenie jonów H^+ maleje, ale nigdy nie spada do zera. Konkretnie w przypadku roztworów mocnych zasad pH dochodzi do 14, czyli stężenie jonów wodorowych H^+ spada aż do 10^{-14}.

Tyle o pH ogólnie.

pH gleby i co z tego wynika

Znajomość pH gleby i umiejętność jego zmieniania ma ogromne znaczenie w rolnictwie. Przy racjonalnej uprawie gleby, a przecież tylko o takiej się dzisiaj mówi, koniecznie trzeba znać stopień jej zasadowości lub kwasowości.

Jak wykazały badania, każda roślina wymaga specyficznego dla siebie stężenia jonów wodorowych w glebie. Bo gleby o różnym pH pokrywają się różną roślinnością. Typowymi przykładami gleb kwaśnych są gleby leśne i łąkowe, których pH dochodzi nawet do 4. Racjonalne nawożenie gleby, np. wapnem, które jest przecież substancją zasadową, zwiększa pH. Dzięki temu można uzyskać wartości pH pożądane przez rolnika. Np. pH gleby uprawnej pod buraki powinno wynosić 7.

Ty nie jesteś rolnikiem, ale istnieje poważna szansa, że jesteś synem rolnika. Może zresztą Twoi „starzy" mają ogródek przy domu albo ogródek działkowy, może poza tym Twoja szkoła ma jakiś uprawny kawałeczek ziemi. W każdym z tych przypadków powinieneś się dowiedzieć ode mnie:

— A jak to, proszę Pana, w jaki sposób mógłbym oznaczyć pH gleby? Przecież chyba nie będą przytykał do ziemi papierka

lakmusowego, lub nie będę pokrapiał ziemi roztworem któregoś ze wskaźników?

Bardzo się cieszę, że interesujesz się tak praktycznym aspektem chemii i serdecznie Cię namawiam do dokonania badania pH gleby. Możesz tego dokonać dwojako:

— albo specjalnie do tego celu przystosowanym kwasomierzem Heliga,

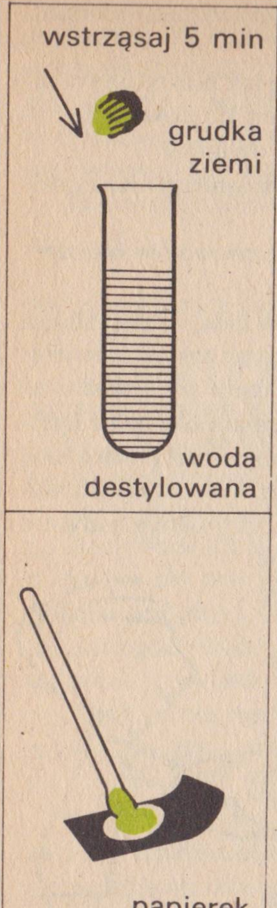
— albo we własnym zakresie za pomocą papierków wskaźnikowych.

Kwasomierz Heliga jest urządzeniem łatwym do nabycia m. in. w sklepach ogrodniczych. Stanowi go zestaw składający się z płytki porcelanowej, buteleczki roztworu wskaźnika i łopateczki. Do wgłębienia w płytce porcelanowej nałóż łopateczką małą porcyjkę badanej gleby. Teraz swoją próbkę zalej roztworem z buteleczki z kroplomierzem. Po dokładnym wymieszaniu i odczekaniu około 5 minut ustal barwę roztworu przez porównanie go z utrwaloną na płytce skalą barw. Ze skali tej odczytasz pH badanej gleby.



A teraz powiemy sobie, co masz zrobić w przypadku, jeżeli nie masz kwasomierza Heliga.

W takim razie musisz postarać się o książeczkę z tzw. uniwersalnymi papierkami wskaźnikowymi. Pozwalają one na określenie kwasowości z dokładnością do 0,2 pH, co dla Ciebie jest zupełnie wystarczające. Skoro, za-



kładam, masz już papierki wskaźnikowe uniwersalne, powiem Ci, jak powinno wyglądać przeprowadzenie próby.

Małą próbkę badanej gleby, wielkości jednego centymetra sześciennego, umieść w czystej probówce i zalej 2—3 cm^3 destylowanej wody. Całość wstrząsaj około 5 minut, po czym odstaw, aby ciecz się sklarowała. Teraz kroplę klarownej cieczy nanieś bagietką szklaną na koniec paska papierka wskaźnikowego.

Dalej nie muszę Ci już tłumaczyć, prawda? Uzyskaną barwę porównasz z zamieszczoną na okładce skalą i odczytasz pH.

Szkoda, że nie możesz mi powiedzieć, jaki uzyskałeś wynik. Na podstawie statystyki gleb ziem polskich mam prawo przypuszczać, że odczyn okaże się kwaśny. Rzecz jednak polega na tym, czy odczyn ten jest słabo czy też silnie kwaśny. Od tego ustalenia zależy przecież ściśle ilość wapna, jaką trzeba rozsypać i przyorać, czy też przekopać, aby glebę częściowo lub całkowicie odkwasić.

Sprawa jest bardzo poważna, ponieważ każda roślina uprawna, aby wydała obfity plon, oprócz powszechnie znanych czynników wzrostu, musi mieć jeszcze i odpowiednie pH. W tym względzie potrzeby roślin są rozmaite:

koniczyna czerwona, żyto, owies	pH 5—6
buraki cukrowe, groch	6—7
jęczmień, pszenica	6,5—7
bobik, lucerna	7—8
tytoń	7—8,5.

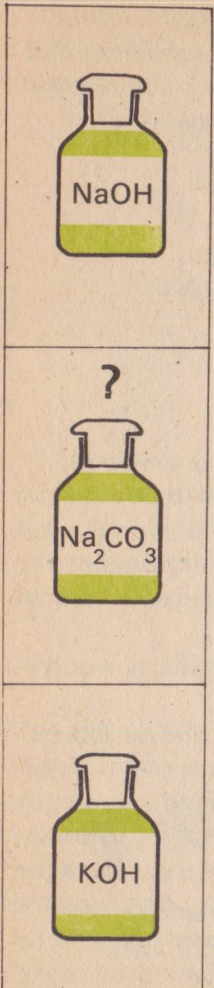
Na horyzoncie hydroliza

Powtórz mi, proszę, teraz, co już wiesz na ten temat.

— Niektóre substancje, np. sok z czarnych jagód, niektóre barwniki tkanin, esencja herbaciana, fenoloftaleina, oranż metylowy, lakmus i jeszcze wiele, wiele innych zmieniają swą barwę pod wpływem działania roztworów kwasów i wodorotlenków.

Zgoda. Ale czy tylko pod wpływem działania wodorotlenków i kwasów?

W tym miejscu możesz mnie „złapać" na błędzie, lub delikatniej mówiąc — na niekonsekwencji. Bo przecież w niejednym z doświadczeń, konkretnie w tym z sokiem oraz esencją herbacianą, jak też i w opisie zmian barw tkanin, do zmiany barwy użyliśmy wodny roztwór wodorotlenku potasu, KOH, lub sodu, NaOH, oraz roztwór sody, Na_2CO_3, czyli węglanu sodu, a nawet mydła. Co prawda zarówno roztwór NaOH, jak też Na_2CO_3 i mydła, wywołał taką samą zmianę barwy soku, esencji herbacianej i tkanin, ale przecież roztwór sodu,



Na_2CO_3, czy mydła, nie jest wodorotlenkiem, bo zgodnie z podaną definicją nie zawiera grupy OH^-. Tak, to racja, soda i mydło nie są wodorotlenkami, tym niemniej ich wodne roztwory wykazują odczyn silnie alkaliczny, to jest o pH ok. 11.

— Ale dlaczego tak się dzieje?— dociekasz.

Zacznijmy od prostego doświadczenia.

Rozpuść w wodzie odrobinę sody, czyli węglanu sodowego, Na_2CO_3 i dodaj kroplę fenoloftaleiny. Roztwór zabarwi się na czerwono. Podobnie i niebieska barwa papierka lakmusowego zasygnalizuje odczyn zasadowy. Wodne roztwory sody, jak też i mydła, wykazują zawsze odczyn zasadowy.

Rozpuść teraz w wodzie odrobinę chlorku glinowego, $AlCl_3$ i zbadaj jego odczyn. W tym przypadku papierek lakmusowy zabarwi się na czerwono.

Czym więc tłumaczyć, że związki Na_2CO_3 i $AlCl_3$, nie zawierające ani kationów H^+, ani anionów OH^- po rozpuszczeniu w wodzie nadają jej odczyn zasadowy, a inne — kwaśny?

Powoduje to woda. Zarówno soda, jak i chlorek glinowy są solami powstałymi w wyniku nierównej walki, tzn. mocnego wodorotlenku ze słabym kwasem,

bądź słabego wodorotlenku z mocnym kwasem. Wynikiem pojedynku pierwszego typu jest soda, czyli sól mocnej zasady, tzn. wodorotlenku sodowego NaOH i bardzo słabego kwasu węglowego H_2CO_3.

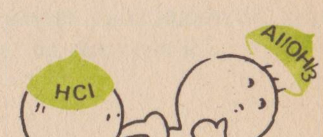


Natomiast chlorek glinowy jest solą mocnego kwasu HCl i bardzo słabego wodorotlenku glinowego $Al(OH)_3$. Sole takie, rozpuszczone w wodzie nie mają bynajmniej odczynu obojętnego. Podczas rozpuszczania bowiem woda reaguje z nimi. I oto dzieje się coś niespodziewanego. Zamiast zwykłej dysocjacji soli, odtworzony zostaje kwas i wodorotlenek, z których sól ta powstała:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2CO_3$$
$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

W reakcji wyrażonej pierwszym równaniem powstał NaOH i H_2CO_3. Kwas węglowy, jako kwas słaby, jest mało zdysocjowany, a wodorotlenek sodowy, jako mocna zasada, jest bardzo zdysocjowany, czyli powstaje w roztworze dużo jonów Na^+ i OH^-. Ponieważ małe ilości jonów H^+ z kwasu nie zobojętniają wszystkich jonów OH^- z zasady, a więc istnieje przewaga jonów OH^- w roztworze, i dlatego, roztwór ma odczyn zasadowy.

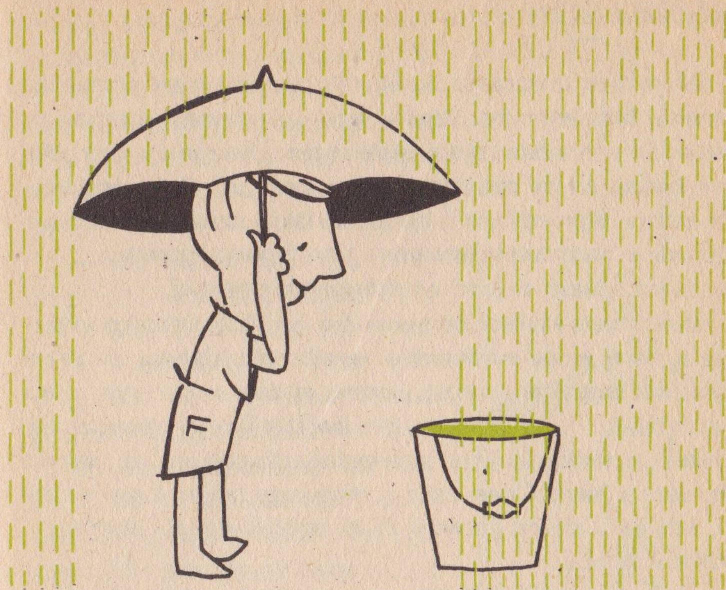
W przypadku drugiej reakcji powstaje bardzo słaba, a więc mało zdysocjowa-



na zasada, $Al(OH)_3$, oraz mocny, niemal całkowicie zdysocjowany kwas solny, HCl.
Szanse są wyraźnie nierówne, bo przeważa zawsze mocniejszy odczynnik, tzn. bądź mocny wodorotlenek, bądź mocny kwas. One to właśnie nadają roztworowi odpowiedni odczyn.

Reakcje tego rodzaju, wywołane obecnością wody i zachodzące pomiędzy solami słabych kwasów i mocnych wodorotlenków, jak też mocnych kwasów i słabych wodorotlenków, nazywamy hydrolizą. Zapamiętaj więc koniecznie, że wodne roztwory o odczynie kwaśnym dają nie tylko kwasy, lecz i niektóre sole, zaś roztwory o odczynie zasadowym — nie tylko wodorotlenki, ale również i niektóre sole.

nazwa	barwa w odczynie		pH — zmiany
	kwaśnym	zasadowym	
czerwień kongo	niebieska	czerwona	2—4
oranż metylowy	czerwona	żółta	3,2—4,6
łakmus	czerwona	niebieska	5—8
fenoloftaleina	bezbarwna	malinowa	8,2—10
alizaryna	żółta	fioletowa	10—12
błękit bromometylowy	żółta	niebieska	6,2—7,6



WODA WODZIE NIERÓWNA

Ten rozdział poświęcimy wodzie. Oczywiście jako chemików, interesować nas będzie woda i różne jej odmiany, przede wszystkim w naszej codziennej praktyce laboratoryjnej. Przy okazji zapoznam Cię z wielu nazwami zwyczajowymi, pod którymi kryją się ciekawe i ważne dla nas związki.

W mowie potocznej wodą czystą nazywamy płyn bezbarwny, klarowny, bez osadu, smaku i wyraźnego zapachu. Tak określona woda czysta, jeżeli w dodatku nie zawiera bakterii, nadaje się do bezpośredniego spożycia, jak też gotowania, prania. Konkretnym przykładem takiej czystej wody może być woda rozprowadzana przez sieć wodociągową.

A co o takiej czystej wodzie powie chemik?

Weź czystą szklaną parowniczkę, lub duże szkiełko zegarkowe, nalej wody wodociągowej albo studziennej, po czym ogrzewaj łagodnie na łaźni wodnej aż cała woda wyparuje z parowniczki. Po odwróceniu pod światło Twojej parowniczki, czy też po położeniu jej na białym tle kartki papieru, zauważysz jasnoszary nalot. Chemiczna analiza tego nalotu wyjaśniłaby Ci, że składa się on głównie ze związków wapnia, magnezu, krzemu, żelaza.

— Czy w takim razie taką „czystą" wodę mogę używać w laboratorium? — pytasz. — Do prac związanych z wykrywaniem wymienionych pierwiastków chyba nie?

Nim na to pytanie odpowiem, zrób, proszę, jeszcze jedno doświadczenie.

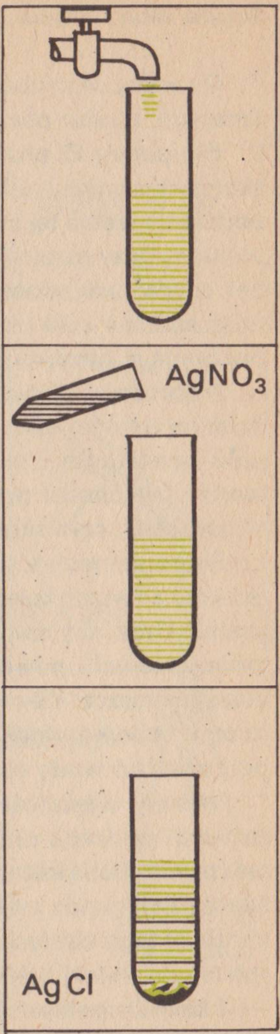
Do probówki wlej 10—15 cm^3 wody, ale koniecznie tym razem wodociągowej i dodaj 2—3 krople 2—5% roztworu azotanu srebra, $AgNO_3$. Szybko zauważysz, że cały roztwór w probówce zmętnieje, a po kilkunastu minutach na dno opadną maleńkie cząstki białego, kłaczkowatego osadu.

Jest nim oczywiście chlorek srebra, AgCl. Nierozpuszczalny ten związek powstaje zawsze gdy kationy Ag^+ spotkają się w roztworze z anionami chlorkowymi Cl^-. W wyniku zacho-

dzącej reakcji powstaje nierozpuszczalny biały serowaty osad chlorku srebra, AgCl. Osad ten, wysuszony i wystawiony na światło, jak wiesz, ciemnieje a następnie czernieje. Stawiasz więc następne pytanie:

— Skąd wzięły się aniony chlorkowe Cl^- w czystej wodzie?

W większości miejskich i osiedlowych oczyszczalni wód, żeby unieszkodliwić bakterie, woda poddawana jest procesowi chlorowania. Dawka chloru jest tak minimalna, że dla zdrowia jest całkowicie nieszkodliwa. Jednak my, chemicy, jesteśmy bardziej wymagający. Jak sam zaobserwowałeś przed chwilą wykonując doświadczenie, woda wodociągowa, która z zasady jest obecnie chlorowana, do naszych prac, a zwłaszcza do prac ze związkami srebra, nie nadaje się. Reasumując, pojęcie „woda czysta" jest bardzo względne. Mianowicie woda nawet zupełnie czysta w pojęciu potocznym, jest dla Ciebie, w Twoim laboratorium, zanieczyszczona, a więc do większości prac zupełnie nieprzydatna.



Woda destylowana

Do wielu prac laboratoryjnych, a specjalnie do prac analitycznych, musisz posługiwać się wodą destylowaną.

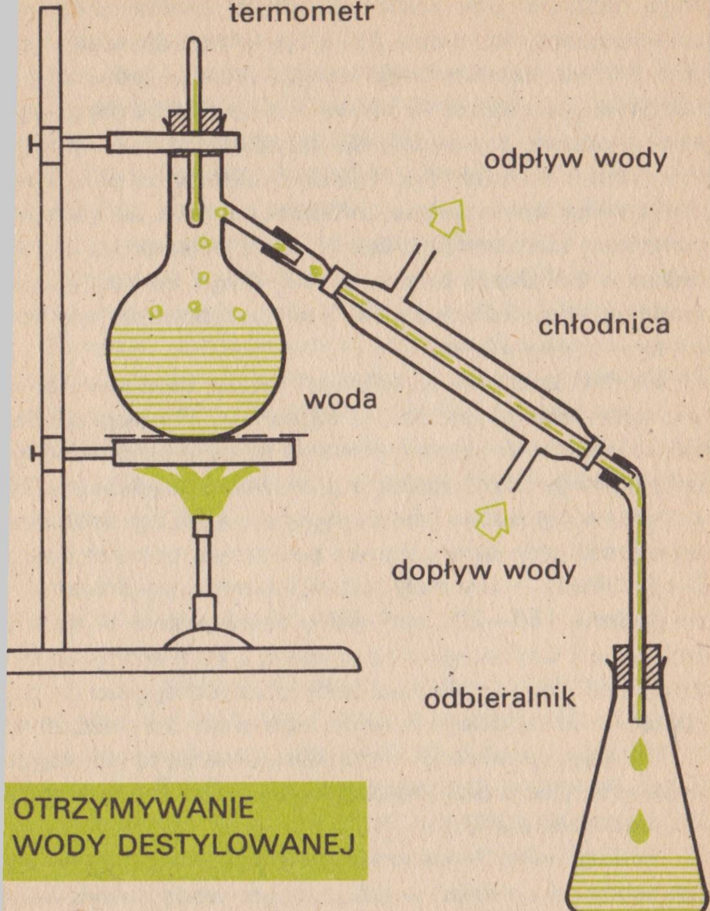
Przypomnę Ci tutaj, że wodę taką otrzymujemy w wyniku skondensowania i ochłodzenia pary wodnej, która powstaje podczas wrzenia tej cieczy. Podczas destylacji jako pierwsze uchodzą gazy rozpuszczone w wodzie, m.in. chlor i dwutlenek węgla, dalej właściwa para wodna, natomiast zawiesiny i rozpuszczone sole mineralne, jako nielotne, gromadzą się i pozostają w naczyniu destylacyjnym.

Najprostszy laboratoryjny zestaw do destylacji wody widzisz na rysunku obok. Składa się on z kolby okrągłodennej, rurki łącznikowej i chłodnicy. Wytworzona w kolbce para wodna przechodzi przez łącznik do chłodnicy, gdzie ulega kondensacji, czyli skropleniu, no i ochłodzeniu.

Skoro już mowa o chłodnicy, to przypomniał mi się list jednego z Twoich kolegów, zawierający opis ciekawego urządzenia. Otóż, aby chłodnica działała sprawnie, trzeba koniecznie zapewnić powolny, ale stały przepływ zimnej wody przez jej płaszcz. Nie wszyscy mają w swoim domowym laboratorium kurek z wodą i zlew czy umywalkę, do której mogą odprowadzić wodę opuszczającą chłodnicę.

Niestety większość chemików-amatorów, z chwilą gdy zachodzi potrzeba uruchomienia chłodnicy, musi budować całą przemyślaną instalację. Zwykle 3—5 litrowy słój czy kanister z zimną wodą ustawia się gdzieś wyżej, np. na szafie. Z naczynia tego elastyczną rurką woda pod własnym ciężarem spływa do dolnej części chłodnicy.

Z kolei druga elastyczna rurka odprowadza z góry chłodni-



OTRZYMYWANIE
WODY DESTYLOWANEJ

cy wodę nagrzaną w płaszczu do niżej ustawionego następnego naczynia. Gdy praca trwa dłużej, trzeba nieustannie zmieniać naczynia i wodę. Aby kłopotu tego sobie zaoszczędzić, możesz, wzorem swego kolegi, użyć tylko jedno większe naczynie, np. kanister 15 litrowy i małą elektryczną pompkę samochodową, stosowaną do spryskiwania szyb. Pompka ssie wodę z kanistra i tłoczy ją do chłodnicy od dołu. Natomiast woda opuszczająca chłodnicę, spływa do kanistra z powrotem samoczynnie. Dzięki dużej pojemności kanistra można w ten sposób pracować dość długo. Po godzinie cała woda ogrzeje się do około 40°C. W miarę potrzeby wymienia się ją wtedy na zimną.

Wbrew pozorom „produkcja" wody destylowanej we własnym zakresie jest bardzo kłopotliwa. Z uwagi na duże ciepło właściwe i ciepło parowania wody, zamienianie jej w parę wymaga doprowadzenia poważnych ilości ciepła. Tym samym zwykły zestaw laboratoryjny posiadać będzie znikomą wydajność przy jednoczesnym poważnym poborze energii. Dla przykładu — taki mały zestaw laboratoryjny dostarczy Ci na godzinę 150—200 cm^3 wody destylowanej. A więc na uzyskanie 1 dm^3 zużyjesz co najmniej 6 kWh energii elektrycznej, bądź też wypalisz pół butli turystycznej gazu propan-butan. A ile pójdzie jeszcze do tego wody do chłodzenia!

Tak więc „produkcję" wody destylowanej tą metodą podejmujesz tylko w przypadkach wyjątkowych, jak to się mówi — podbramkowych.

— Skąd więc — denerwujesz się już na zapas — brać potrzebną na co dzień w laboratorium wodę destylowaną?

Najpopularniejsze źródła, to:

— apteka,

— stacja benzynowa,
— zakład obsługi akumulatorów,
— własna domowa lodówka.

Idąc do apteki należy wziąć ze sobą czyste naczynie. Najlepiej się do tego celu nadaje mały kanister czy butelka polietylenowa, ale koniecznie bezbarwna.

Woda destylowana na stacjach benzynowych sprzedawana jest albo luzem, rozlewana z dużych pojemników, lub w zaspawanych odcinkach rurki polietylenowej.

Otrzymanie wody destylowanej w zakładach ładujących akumulatory, zależna jest od dobrej woli pracowników.

Pamiętaj, że do transportu, a tym bardziej do przechowywania wody destylowanej nie wolno używać nawet najlepiej umytych puszek po konserwach, kubków aluminiowych czy jakichkolwiek innych naczyń metalowych nie emaliowanych. A to dlatego, że większość pospolitych metali powoli, ale stale reaguje z wodą.

Jak się nie ma, co się lubi...

Ty i inni eksperymentatorzy, którym nie obce są sprawy gospodarstwa domowego, znają doskonale widok oszronionego, bądź wręcz pokrytego lodem parownika lodówki czy chłodziarki. Co jakiś czas, gdy warstwa szronu stanie się już za gruba, lodówkę należy wyłączyć, aby nastąpiło tzw. odszronienie, czyli mówiąc zwyczajnie — stopienie się i odpadnięcie lodu.

Czym jest i dlaczego powstał ten szron?

Stanowi go skrzepła para wodna. Jak już wiesz, ilość pary

wodnej, zawartej w powietrzu, zależy ściśle od temperatury. Na zimnych powierzchniach parownika skrapla się zawarta w powietrzu para wodna i natychmiast przechodzi w lód.



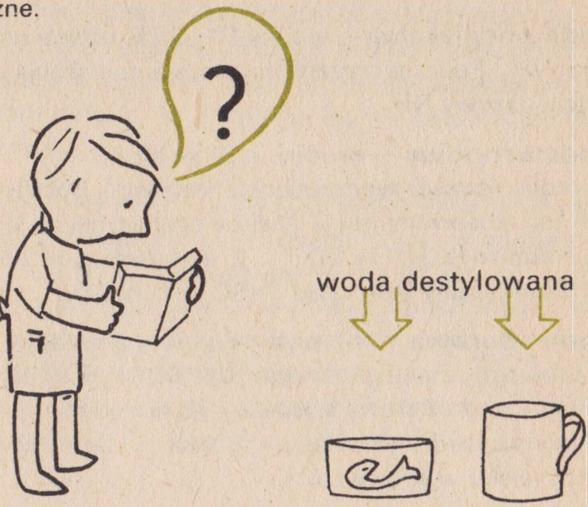


— A więc — wołasz — szron gromadzący się w lodówce, utworzony jest z wody destylowanej!

Tak, masz rację. Przechowywane w lodówce płyny, a więc mleko, kompoty, zupy, nie dość szczelnie zamknięte — parują. Parują, czyli pozbywają się pary wodnej, i produkty stałe jak ser, mięso, wędliny, przetwory mączne. Ponadto do lodówki nawet najszczelniejszej, zawsze dostaje się powietrze z pomieszczenia, w którym ona stoi, a zawiera to powietrze w każdym metrze sześciennym kilkadziesiąt gramów pary wodnej.

Normalnie podczas odmrażania lodówki odpadający płatami szron jest wyrzucany. Tymczasem jest to dla nas — chemików bardzo cenny surowiec. Po stopieniu się szronu otrzymasz wodę, która w większości Twoich prac całkowicie zastąpi wodę destylowaną.

Taka woda, nazwijmy ją kondensacyjną, nie zawiera soli mineralnych ani szkodliwych dla nas związków chloru. Może natomiast czasem zawierać śladowe zanieczyszczenia związkami ogranicznymi. Dlatego też wody takiej nie radzę Ci stosować do uzupełniania poziomu elektrolitu w akumulatorach ołowianych, które są specjalnie wrażliwe na zanieczyszczenia organiczne.



Gdy nie sposób zdobyć wodę destylowaną ani kondensacyjną, w ostateczności w Twoich pracach laboratoryjnych posłużyć się możesz świeżą deszczówką. Nie trzeba chyba dodawać, że nie należy stosować deszczówki stojącej całymi dniami w zardzewiałych beczkach, czy też pierwszych kropli spływających z rynny po dłuższym okresie suszy.

Różne wody

A teraz zapoznamy się z treścią chemiczną kryjącą się sprytnie pod pokrywką różnych popularnych nazw zwyczajowych. Prezentacja taka jest bardzo pożyteczna, bo — jak zaraz się przekonasz — wiele takich wód ma duże znaczenie w praktyce laboratoryjnej.

Woda amoniakalna — wodny 10—25% roztwór gazu amoniaku NH_3. Podczas ogrzewania woda amoniakalna wydziela obficie gazowy NH_3.

Woda barytowa —wodny, o silnie alkalicznym odczynie, nasycony roztwór wodorotlenku barowego $Ba(OH)_2$. Roztwór ten stosowany jest w analizie chemicznej do wykrywania anionów SO_4^{2-} i CO_3^{2-}. Z anionami tymi tworzy się nierozpuszczalny biały osad $BaSO_4$ lub $BaCO_3$.

Woda Burowa — (płyn Burowa), wodny roztwór zasadowego octanu glinowego $(CH_3COO)_2 \cdot Al(OH)$. 3—7% roztwory wody Burowa stosowane są w medycynie i weterynarii do sporządzania okładów. Burow był lekarzem żyjącym w XIX wieku w Królewcu.

Woda chlorowa — roztwór chloru w wodzie, otrzymany przez bardzo powolne nasycanie zimnej wody gazowym chlorem:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$$

Powstający kwas podchlorawy HClO jest bardzo silnym utleniaczem. Wodą chlorową roztworów zawierających aniony Br^- i I^- wydzielić można cząsteczkowy brom i jod.

Woda ciężka — D_2O. Woda, w której zamiast atomów zwykłego wodoru H występuje atom wodoru ciężkiego, deuteru D. W naszym laboratorium „chwilowo" nieosiągalna.

Woda dejonizowana — (demineralizowana). Woda oczyszczona od zawartości zdysocjowanych soli (a więc pozbawiona kationów i anionów) za pomocą wymieniaczy jonowych. Przy tym sposobie oczyszczania, woda przechodzi kolejno przez dwie kolumny, z których pierwsza zatrzymuje kationy, a druga aniony. Woda dejonizowana odznacza się wysoką opornością, a więc bardzo małym przewodnictwem elektrycznym.

Woda destylowana — Woda oczyszczona przez destylację, czyli poprzez zamianę w parę i skraplanie par w oddzielnym naczyniu. Woda destylowana jest wolna od zanieczyszczeń mechanicznych (zawiesin, koloidów) rozpuszczonych soli, bakterii i drobnoustrojów. Zawiera natomiast rozpuszczone w sobie gazy, głównie składniki powietrza.

Woda destylowana jest powszechnie stosowana w laboratoriach, głównie do sporządzania roztworów i przemywania osadów i naczyń.

Woda gipsowa — jest to nasycony wodny roztwór siarczanu wapniowego, zawierający w 1 dm^3 ok. 2,9 g $CaSO_4$. Woda gipsowa jest stosowana w analityce do wykrywania kationów baru, Ba^{2+} i strontu, Sr^{2+}. W obecności tych jonów woda gipsowa mętnieje wskutek tworzenia się $BaSO_4$ lub $SrSO_4$.

Woda gulardowa — to wodny roztwór zasadowego octanu ołowiawego $Pb(CH_3COO)OH$ lub $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$. Jest to opalizująca mętna ciecz o działaniu ściągającym.

Woda gulardowa otrzymywana jest przez rozpuszczenie tlenku ołowiawego (glejty) w octanie ołowiawym. Preparat ten, którego nazwa pochodzi od nazwiska odkrywcy lekarza Gularda, był powszechnie stosowany w medycynie i weterynarii jako środek ściągający przez ponad dwa wieki. Z uwagi na silnie toksyczne właściwości obecnie wyszedł już z użycia.

Woda Javela — (prawidłowo: woda z Javelle), zwyczajowa nazwa wodnego roztworu podchlorynu potasu KOCl. Jest to silny środek utleniający, stosowany do dezynfekcji oraz do bielenie tkanin, piór, słomy itp. Otrzymuje się ją w wyniku nasycenia gazowym chlorem zimnego roztworu wodorotlenku potasu:

$$2KOH + Cl_2 \rightarrow KOCl + KCl + H_2O$$

Nazwa pochodzi od miejscowości Javelle we Francji, gdzie w roku 1792 powstała pierwsza fabryka tego związku, stosowanego w przemyśle tkackim.

Woda królewska — mieszanina 3 objętości stężonego kwasu solnego, HCl, z 1 objętością stężonego kwasu azotowego, HNO_3. Znana już alchemikom, którzy jej nadali tę nazwę, ponieważ rozpuszcza nawet króla metali — złoto. Dzięki wydzielaniu się chloru oraz chlorku nitrozylu

$$3HCl + HNO_3 \rightarrow 3H_2O + Cl_2 + NOCl$$

woda królewska należy do najsilniejszych utleniaczy i dzięki temu może roztwarzać złoto i platynę z powstaniem kompleksowych chloroanionów

$$Au + 3HNO_3 + 4HCl \rightarrow H(AuCl_4) + 3H_2O + 3NO_2$$

$H(AuCl_4)$ — to kwas chlorozłotowy.

Woda Labarraque'a — jest to zwyczajowa nazwa silnego utleniacza wodnego roztworu podchlorynu sodu, NaOCl. Labarraque, który ją otrzymał, był aptekarzem francuskim, żył w XIX wieku. Opracował on produkcję podchlorynu sodu w roku 1820.

Wodę Labarraque'a otrzymuje się przez nasycenie gazowym chlorem zimnego wodnego roztworu wodorotlenku sodu,

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

Znajduje zastosowanie jako środek dezynfekcyjny oraz do bielenia włókien i tkanin, zwłaszcza bawełnianych.

Woda pogazowa — jeden z produktów otrzymywanych podczas koksowania węgla kamiennego, to ciemnobrunatna lub czarna ciecz, stanowiąca mieszaninę wodnych roztworów amoniaku, węglanu amonu, chlorku amonu, siarczku amonu, tiosiarczku amonu, rodanku amonu, fenolu, pirydyny.

Woda pogazowa otrzymywana jest podczas przerobu smoły pogazowej i stanowi kondensat wodny. Stosowana jest jako surowiec do produkcji siarczanu amonu.

Woda siarkowodorowa — wodny roztwór gazu siarkowodoru, H_2S. 3 objętości H_2S rozpuszcza się w 1 objętości zimnej wody. Wody siarkowodorowa odznacza się silnym, bardzo przykrym zapachem zepsutych jaj. Służy w chemii analitycznej do wykrywania i identyfikowania kationów poprzez strącanie siarczków metali, np.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2HNO_3$$

Uwaga: ***Woda siarkowodorowa jest trucizną.***

Woda sodowa — wodny nasycony pod ciśnieniem roztwór dwutlenku węgla CO_2. W wodzie sodowej tworzy się bardzo słaby kwas węglowy,

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3.$$

Zastosowanie jest oczywiste — napój orzeźwiający.

Woda utleniona — wodny 2—3% roztwór nadtlenku wodoru, H_2O_2. Stosowana jest do dezynfekcji (np. przemywania ran), do bielenia np. rozjaśniania włosów, oraz jako utleniacz w preparatyce chemicznej. Wielką zaletą wody utlenionej jest silne utlenianie bez wprowadzania do środowiska obcego anionu czy kationu. Jej 20—30% roztwór zwany jest perhydrolem.

Woda wapienna — wodny nasycony roztwór wodorotlenku wapniowego, $Ca(OH)_2$. W stanie nasycenia w temp. 15°C, 1 dm^3 roztworu zawiera 1,7 g $Ca(OH)_2$.

Roztwór odznacza się odczynem silnie alkalicznym. Woda wapienna, zmieszana z olejem lnianym była stosowana dawniej w medycynie do leczenia oparzeń skóry.

W praktyce laboratoryjnej służy do wykrywania w gazach dwutlenku węgla. Już nawet ślady tego gazu powodują zmętnienie wody wapiennej wskutek tworzenia się nierozpuszczalnego węglanu wapiennego,

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Woda zawarta w ciałach stałych

Nim zakończę to moje pisanie „wody o wodzie", chciałbym Ci jeszcze powiedzieć, że ciała stałe mogą zawierać wody w różny sposób z nimi związaną. Stąd też wodę zawartą w ciałach stałych podzielić możemy na trzy rodzaje. Oto one:

1. **Woda higroskopijna.** Jest to woda okludowana, a właściwie skondensowana na powierzchni ciała stałego. Jej ilość, to jest zawartość w ciele stałym, zależy od całkowitej powierzchni tego ciała, jego zwilżalności oraz od wilgotności powietrza.

   Wodę higroskopijną można łatwo usunąć przez ogrzanie do 105—130 C, lub też przez umieszczenie w naczyniu ze środkiem suszącym.

2. **Woda krystalizacyjna.** Tworzy ona dosyć trwałe połączenie z różnymi związkami i wchodzi w skład ich siatki krystalicznej, np. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

   Woda krystalizacyjna może być usunięta tylko przez ogrzewanie do temperatury odpowiedniej dla danego związku, sięgającej nieraz 250 C. Po utracie wody krystalizacyjnej ciała stałe zmieniają swą postać, a często i barwę. Z dużych ładnych kryształów przechodzą w proszki.

3. **Woda konstytucyjna.** Jest to woda wydzielająca się z niektórych związków podczas ich rozkładu termicznego. Substancje takie zawierają w swym składzie tlen i wodór, które dopiero podczas rozkładu termicznego tworzą wodę. Do związków takich należą między innymi kwaśny siarczan sodu, $NaHSO_4$ czy wodorotlenek wapniowy,

$Ca(OH)_2$. Związki te ogrzewane ulegają rozkładowi, przy czym wydziela się z nich woda, co możemy zapisać tak:

$$2NaHSO_4 \xrightarrow{temp.} Na_2S_2O_7 + H_2O \uparrow$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{temp.} CaO + H_2O \uparrow$$

Temperatury utraty wody krystalizacyjnej i temperatury rozkładu termicznego związków są bardzo różne. Dlatego do usuwania wody higroskopijnej najlepiej jest stosować środki suszące. Środki te pozbawiają substancje stałe wody higroskopijnej, a nie są w stanie odebrać ciałom stałym wody krystalizacyjnej ani konstytucyjnej.

MUSIMY SIĘ JUŻ POŻEGNAĆ

Nasze 12 już spotkanie przy Twoim laboratoryjnym stole dobiega końca.

W przeciwieństwie do wszystkich poprzednich książeczek z serii „Chemia dla Ciebie", z których każda poświęcona była tylko jednemu zagadnieniu, tu, w „Bazarze chemicznym" powstała mieszanka chemii organicznej, nieorganicznej, fizykochemii i analityki. W ten sposób mogły zostać zaspokojone gusty różnych eksperymentatorów lubujących się czy też specjalizujących się w którejś z wymienionych dziedzin chemii.

Patrząc za siebie przypominasz sobie momenty radości i triumfu, kiedy to doświadczenia się udawały, ale stoją Ci przed oczami również i te chwile trudne, chwile zawodu, zwątpienia i zniechęcenia, gdy niczego nie mogłeś dostać, nic Ci nie wychodziło. Daleki jestem od bagatelizowania Twoich kłopotów, czy też przechodzenia do porządku dziennego nad nimi. Z drugiej jednak strony uważam, że bez kłopotów, bez trudności nie może być mowy o rzetelnym poznaniu chemii.

Przyznaj sam, czy w chwilach sukcesów nie postanawiasz, że na pewno zostaniesz chemikiem? Ale niech tylko przyjdą niepowodzenia czy większe trudności, łatwo rezygnujesz i już nie pragniesz poświęcić się temu zawodowi?

Można to porównać do kariery sportowej. Wielu młodym marzą się zaszczyty, sława, popularność, ba stawanie na najwyższym podium. Jednak brak silnej woli i wytrwałości do codziennego jakże ciężkiego i nieefektownego treningu, przekreśla świetlane plany. A przecież ci, którym nie dane jest wyczynowe uprawianie sportu, mogą go uprawiać amatorsko i być zarazem aktywnymi kibicami.

Podobnie jest i z chemią. — Nie wszyscy mogą, a nawet nie wszyscy powinni zostać chemikami, ale wielu może pozostać chemikami amatorami, hobbistami, czyli przyjacielami chemii.

— No dobrze, a jeżeli już powezmę decyzję, jeżeli wybiorę chemię jako swój przyszły zawód, to co mnie czeka, jakie mam możliwości wyboru? — pytasz.

Istnieje przed Tobą wiele dróg, masz do wyboru rozmaite szkoły. Na absolwentów szkół podstawowych czekają 2—3-letnie zasadnicze szkoły chemiczne, jak też i 5-letnie technika. Oba te typy szkół posiadają wiele kierunków, wiele specjalności, jak analityka, obsługa urządzeń, najrozmaitsze technologie. Jest też wiele szkół przyzakładowych — przy fabrykach powstają szkoły kształcące fachowców na swoje potrzeby.

Po otrzymaniu matury możesz studiować chemię na wyższych uczelniach — na uniwerstytetach, politechnikach, w akademiach rolniczych. Dwa ostatnie typy uczelni kształcą fachowców do pracy w przemyśle, zaś uniwersytety przygotowują przede wszystkim do zadań dydaktycznych i naukowo-badawczych.

Jeżeli ukończysz liceum ogólnokształcące, to masz ponadto możliwość zdobycia zawodu chemika w szkole pomaturalnej.

Specjalności poszczególnych szkół wszystkich wymienionych typów ani też adresów Ci nie podaję, ponieważ ulegają one dość poważnym zmianom, choćby zgodnie z wahaniami zapotrzebowania przemysłu na chemików poszczególnych specjalności. Zresztą w każdej szkole powinien być dostępny odpowiedni informator.

— No dobrze — pytasz — skoro już zdecyduję się zostać chemikiem, to jaką radzi mi Pan wybrać specjalność?

Na to pytanie niestety nie mogą Ci odpowiedzieć. Jednego interesują metale, drugiego barwniki, trzeciego tworzywa sztuczne, innego znowu chemia spożywcza.

Specjalizację musisz więc wybrać sobie sam w zależności od tego, co lubisz, co Cię najbardziej pociąga, kim w przyszłości chcesz·być. Między poszczególnymi branżami chemicznymi są olbrzymie różnice, bo to już nie reakcje w probówce, lecz w wielkim reaktorze albo w potężnym kotle.

Jedno Ci tylko doradzę — Wszelkie bardzo wąskie specjalności zawężają bardzo poważnie późniejsze możliwości zatrudnienia. Jeżeli więc skończysz np. garbarstwo, to Twoja praca będzie związana tylko ze skórą, a takie zakłady znajdują się nie w każdym mieście. Tymczasem chemik analityk jest potrzebny wszędzie. Pracuje w metalurgii, w przemyśle spożywczym, energetyce, rolnictwie, górnictwie czy też również w służbie zdrowia. Taka więc specjalność jest bardziej uniwersalna i daje szersze możliwości zatrudnienia w różnych gałęziach gospodarki.

Natomiast przed wybraniem którejkolwiek wąskiej specjalności radzę Ci serdecznie postarać się zebrać jak najwięcej informacji o przyszłym miejscu pracy, jeżeli się to tylko da, zwiedzić odpowiedni zakład, słowem nie kupować kota w

worku na podstawie jednej ciekawej książki czy interesującego artykułu. To jest przecież decyzja na całe życie.
Wreszcie chcę Ci podać wykaz książek, które jednocześnie gorąco polecam. —

I. Eichstaedt: *Księga pierwiastków,* WP
K. Maślankiewicz: *Surowce chemiczne,* Wyd. Geol.
Z. P. Zagórski, S. Paszyc: *Czyste czy brudne,* WP
J. Stobiński: *Chemiczne kółko zainteresowań w szkole średniej,* WSiP
J. Stobiński: *Chemia i życie,* NK
J. i W. Stobińscy: *Sól soli nierówna,* PZWS
W. Gołembowicz: *Chemia w rondlu,* NP
B. Wadwicz: *Galeria pierwiastków,* NK
J. Rudolph: *Chemia popularna,* WP
H. Aurich: *Laboratorium życia,* WP
K. Maślankiewicz: *Kamienie szlachetne,* WPLiS
R. Lewandowski: *Pracownia preparatyki nieorganicznej,* WSiP
S. Sękowski: *Efektowna chemia,* WNT

Podając Ci te książki chcę tu wyrazić swoje przekonanie, że kto raz prawdziwie pokocha chemię, pozostanie jej wierny do końca życia. Niezależnie od tego, jaką drogę obierze — zawodowca czy amatora.

SPIS ROZDZIAŁÓW

Cena zł 80,–



ISBN 83-02-00904-0